

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



**EFFECTO DE ELEMENTOS REACTIVOS EN
RECUBRIMIENTOS BASE ALUMINURO DE HIERRO
MEDIANTE “CVD-FBR” PARA APLICACIONES EN
TURBINAS SUPERCRÍTICAS.**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

Laura Sánchez García

Bajo la dirección de los doctores
Francisco Javier Pérez Trujillo
M^a Pilar Hierro de Bengoa
Juan Antonio Trilleros Villaverde

Madrid, 2008

- **ISBN: 978-84-692-0116-9**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS.
DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE MATERIALES E INGENIERÍA
METALÚRGICA.



EFFECTO DE ELEMENTOS REACTIVOS EN RECUBRIMIENTOS
BASE ALUMINUROS DE HIERRO MEDIANTE CVD-FBR PARA
APLICACIONES EN TURBINAS DE VAPOR SUPERCRÍTICAS.

TESIS DOCTORAL.

Laura Sánchez García.

Madrid, 2007.

MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR POR
LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.
PROGRAMA DE DOCTORADO CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE
MATERIALES.

DIRECTORES DE LA TESIS DOCTORAL.

Dr. FRANCISCO JAVIER PÉREZ TRUJILLO.

Dra. M^a PILAR HIERRO DE BENGOA.

Dr. JUAN ANTONIO TRILLEROS VILLAVARDE.

Ahora que la mayor parte del trabajo de la tesis se está concluyendo, no quisiera olvidar el agradecer a todas aquellas personas y organismos que, en alguna manera, han ayudado a su realización.

En primer lugar agradecer a FJ Pérez, MP Hierro y JA Trilleros, por su dedicación e implicación en mi trabajo, a veces incluso más allá de sus labores como directores de la tesis.

En segundo lugar, a mis compañeros del grupo de investigación, a todos con los que a lo largo de estos cuatro años he compartido, no sólo un lugar donde trabajar, sino muchos buenos momentos, sin olvidar la ayuda que me han prestado cuando aparecían dudas o problemas en la investigación. Quiero agradecer de manera especial a Pacho todo el esfuerzo y compañerismo demostrado.

También al Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica y a la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid; al primero por aportar los medios para la realización de la tesis, y al segundo por convocar el programa de Formación de Personal Investigador, de el cual soy beneficiaria.

Finalmente tengo que agradecer a mi familia todo el apoyo y el interés en mi trabajo durante estos años. A Alberto, al que más, en todo.

***EFEECTO DE ELEMENTOS REACTIVOS EN
RECUBRIMIENTOS BASE ALUMINUROS
DE HIERRO MEDIANTE CVD-FBR
PARA APLICACIONES EN TURBINAS
DE VAPOR SUPERCRÍTICAS.***

ÍNDICE.

| | |
|---|-----------|
| <i>PREFACIO.</i> | 1 |
| <i>I. INTRODUCCIÓN.</i> | 7 |
| <u>I.1. MATERIALES PARA ALTA TEMPERATURA.</u> | 9 |
| I.1.1. MATERIALES QUE OPERAN A ALTA TEMPERATURA. | 13 |
| I.1.2. REQUERIMIENTOS DE LOS MATERIALES DE ALTA TEMPERATURA. | 13 |
| I.1.2.1. Requerimientos mecánicos. | 13 |
| I.1.2.1.1. Deformación a tiempo cero. | 13 |
| I.1.2.1.2. Fluencia en caliente. | 14 |
| I.1.2.1.3. Fatiga. | 15 |
| I.1.2.2. Requerimientos químicos. | 15 |
| I.1.2.2.1. Corrosión a elevada temperatura. | 16 |
| I.1.2.2.2. Leyes de la oxidación por gases. | 17 |
| I.1.2.2.3. Oxidación en atmósferas de vapor. | 19 |
| I.1.3. ACEROS FERRÍTICO-MARTENSÍTICOS OPERANDO A ALTA TEMPERATURA. | 20 |
| I.1.3.1. Relación microestructura-resistencia a la fluencia en caliente. | 22 |
| I.1.3.2. Materiales utilizados en las turbinas de vapor. | 25 |
| I.1.4. MATERIALES INTERMETÁLICOS. | 26 |
| I.1.4.1. Aluminuros de hierro. | 27 |
| I.1.4.1.1. Resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas de los aluminuros de hierro. | 30 |
| I.1.4.1.2. Efecto de elementos reactivos en la oxidación a elevada temperatura. | 33 |
| I.1.4.1.2.1. Teoría de la segregación dinámica. | 34 |
| <u>I.2. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LOS MATERIALES.</u> | |
| <u>TRATAMIENTOS SUPERFICIALES Y DE DEPOSICIÓN.</u> | 37 |
| I.2.1. TÉCNICAS DE DEPOSICION BASADAS EN VAPOR. | 40 |
| I.2.1.1. Deposición química en fase vapor, CVD. | 41 |
| I.2.1.1.1. Fundamentos del proceso CVD. | 44 |
| I.2.1.1.1.1. Termodinámica de los procesos CVD. | 45 |

| | |
|--|--------|
| I.2.1.1.1.2. Cinética de los procesos CVD. | 46 |
| I.2.1.2. Obtención de recubrimientos por CVD-FBR. | 52 |
| I.2.1.2.1. El fenómeno de la fluidización. | 53 |
| I.2.1.2.1.1. Modelo bifásico del lecho fluidizado. | 55 |
| I.2.1.2.1.2. Propiedades más destacables de los lechos fluidizados. | 56 |
| I.2.1.2.2. Evolución de la técnica CVD-FBR. | 56 |
| <u>I.3. RECUBRIMIENTOS BASADOS EN ALUMINUROS DE HIERRO SOBRE ACEROS FERRÍTICO-MARTENSÍTICOS.</u> | 59 |
| I.3.1. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS BASADOS EN ALUMINUROS DE HIERRO. | 61 |
| I.3.1.1. Inmersión de un sustrato base hierro en aluminio fundido. | 61 |
| I.3.1.2. Proyección térmica. | 62 |
| I.3.1.3. Pulverización catódica. | 62 |
| I.3.1.4. Deposición por arco catódico. | 62 |
| I.3.1.5. Deposición por “ <i>electrospark</i> .” | 62 |
| I.3.1.6. CVD en reactor de pared caliente. | 63 |
| I.3.1.7. CVD metalorgánico. | 63 |
| I.3.1.8. CVD por “ <i>pack cementation</i> ”. | 63 |
| I.3.1.9. Deposición por aplicación de “ <i>slurry</i> ” y curado. | 63 |
| I.3.1.10. CVD-FBR. | 64 |
| <i>II. NOVEDAD Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.</i> | 65 |
| <u>II.1. NOVEDAD DE LA INVESTIGACIÓN.</u> | 67 |
| <u>II.2. OBJETIVOS.</u> | 70 |
| <i>III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y COMPUTACIONAL.</i> | 73 |
| <u>III.1. ETAPAS DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.</u> | 75 |
| <u>III.2. SIMULACIÓN TERMODINÁMICA.</u> | 77 |

| | |
|--|-----|
| III.2.1. HERRAMIENTAS INFORMÁTICAS DE SIMULACIÓN, BASADAS EN LA MINIMIZACIÓN DE ENERGÍA LIBRE DE GIBBS. | 77 |
| III.2.2. SIMULACIÓN TERMODINÁMICA CON THERMO CALC. | 79 |
| III.2.2.1. Thermo Calc utilizado en la investigación. | 81 |
| III.2.2.1.1. Thermo Calc Classic, versión Q. | 81 |
| III.2.2.1.2. Dictra. | 82 |
| <u>III.3. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE FLUIDIZACIÓN.</u> | 83 |
| III.3.1. CONDICIONES EXPERIMENTALES. | 84 |
| III.3.1.1. Estudio del tamaño de lecho inerte óptimo. | 84 |
| III.3.1.2. Estudio de la influencia de la adición de partículas de aluminio. | 85 |
| III.3.1.3. Estudio de la influencia de la temperatura del lecho. | 85 |
| III.3.2. PROCEDIMIENTO. | 85 |
| <u>III.4. MATERIALES BASE DE TRABAJO, SUBSTRATOS.</u> | 86 |
| <u>III.5. ENSAYOS DE CVD-FBR.</u> | 88 |
| III.5.1. LECHO FLUIDIZADO UTILIZADO. | 90 |
| III.5.2. OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS BASADOS EN ALUMINUROS DE HIERRO SOBRE LOS SUBSTRATOS P-91, P-92, HCM12A Y AISI 430. | 91 |
| III.5.2.1. Estudio de la influencia de la temperatura de deposición. | 92 |
| III.5.2.2. Estudio de la influencia de la relación de gases reactivos H ₂ /HCl. | 93 |
| III.5.2.3. Estudio de la influencia del tiempo de deposición. | 93 |
| III.5.3. OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS BASADOS EN ALUMINUROS DE HIERRO MODIFICADOS CON DIFERENTES ELEMENTOS REACTIVOS. | 94 |
| <u>III.6. ESTUDIO DE LOS RECUBRIMIENTOS MEDIANTE OXIDACIÓN EN VAPOR A ELEVADA TEMPERATURA.</u> | 96 |
| <u>III.7. ANÁLISIS DE RESULTADOS.</u> | 100 |

| | |
|---|---------|
| III.7.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS. | 100 |
| III.7.2. TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN. | 100 |
| III.7.2.1. Difracción de rayos X. | 100 |
| III.7.2.2 Microscopía electrónica y análisis EDX. | 101 |
| III.7.2.3. Microsonda electrónica. | 102 |
| III.7.2.4. Microscopía óptica. | 103 |
| <i>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</i> | 105 |
| <i>IVa. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE FLUIDIZACIÓN.</i> | 107 |
| <u>IVa.1. OBJETO DEL ESTUDIO.</u> | 109 |
| <u>IVa.2. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE FLUIDIZACIÓN.</u> | 111 |
| IVa.2.1. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL TAMAÑO DEL LECHO. | 114 |
| IVa.2.2. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN EL COMPORTAMIENTO DEL LECHO. | 118 |
| IVa.2.3. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DEL LECHO. | 120 |
| <u>IVa.3.ASPECTOS RELEVANTES A DESTACAR.</u> | 121 |
| <i>IVb. RECUBRIMIENTOS DE ALUMINIO SOBRE HCM12A, P91, P92 Y AISI 430 OBTENIDOS MEDIANTE CVD-FBR.</i> | 123 |
| <u>IVb.1. OBJETO DEL ESTUDIO.</u> | 125 |
| <u>IVb.2. SIMULACIÓN TERMODINÁMICA DEL PROCESO DE DEPOSICIÓN DE ALUMINIO MEDIANTE CVD-FBR.</u> | 128 |
| IVb.2.1. OBJETO DE LA SIMULACIÓN DEL PROCESO CVD-FBR. | 128 |
| IVb.2.2. SIMULACIÓN TERMODINÁMICA DEL | |

| | |
|---|-----|
| COMPORTAMIENTO DE LOS PRECURSORES GASEOSOS EN LA DEPOSICIÓN DE ALUMINIO. | 129 |
| IVb.2.2.1. Análisis de las reacciones que originan los precursores gaseosos en el proceso de aluminización por CVD-FBR. | 129 |
| IVb.2.2.2. Evolución de los precursores gaseosos del proceso de aluminización por CVD-FBR con la variación de gas reactivo y temperatura. | 131 |
| IVb.2.3. OTROS ESTUDIOS BASADOS EN SIMULACIONES TERMODINÁMICAS DE PROCESOS DE ALUMINIZACIÓN POR CVD. | 135 |
| IVb.2.4. COMPUESTOS GASEOSOS QUE SE PUEDEN CONSIDERAR COMO LOS PRECURSORES DEL PROCESO CVD-FBR. | 137 |
| IVb.2.5. INFLUENCIA DEL SUBSTRATO EN LA COMPOSICIÓN DE LA FASE GAS. | 140 |
| <u>IVb.3. EXPOSICIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.</u> | 144 |
| IVb.3.1. VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA DE DEPOSICIÓN. | 144 |
| IVb.3.1.1. Dependencia de los precursores gaseosos con la temperatura. | 145 |
| IVb.3.1.2. Exposición de resultados. | 146 |
| IVb.3.1.2.1. Influencia de la temperatura en los recubrimientos de aluminio sobre el acero P-91. | 147 |
| IVb.3.1.2.2. Influencia de la temperatura en los recubrimientos de aluminio sobre el acero P-92. | 152 |
| IVb.3.1.2.3. Influencia de la temperatura en los recubrimientos de aluminio sobre el acero HCM12 A. | 155 |
| IVb.3.1.2.4. Influencia de la temperatura en los recubrimientos de aluminio sobre el acero AISI 430. | 157 |
| IVb.3.2. VARIACIÓN DE LA RELACIÓN DE GASES REACTIVOS HCl/H ₂ . | 160 |
| IVb.3.2.1. Dependencia con la cantidad de precursores gaseosos. | 160 |
| IVb.3.2.2. Exposición de los resultados experimentales obtenidos. | 162 |
| IVb.3.3. VARIACIÓN DEL TIEMPO DE DEPOSICIÓN. | 166 |
| IVb.3.3.1. Exposición de resultados. | 167 |

| | |
|--|---------|
| <u>IVb.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.</u> | 172 |
| IVb.4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS. | 172 |
| IVb.4.1.1. Semejanza con otras técnicas de deposición de aluminio. | 172 |
| IVb.4.1.2. Composición de los recubrimientos obtenidos. | 173 |
| IVb.4.1.3. Efecto de la microestructura y elementos de aleación de los diferentes substratos. | 178 |
| IVb.4.1.3.1. Diferencias microestructurales. | 179 |
| IVb.4.1.3.2. Efecto de los diferentes elementos de aleación. | 182 |
| IVb.4.2. CRECIMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS. | 186 |
| IVb.4.2.1. Mecanismo de crecimiento mediante reacción-difusión. | 187 |
| IVb.4.2.1.1. Reacción-difusión en los recubrimientos generados sobre P-91, P-92, HCM12A y AISI 430 mediante la aluminización por CVD-FBR. | 189 |
| IVb.4.2.1.1.1. Diferencias según el substrato utilizado. | 195 |
| IVb.4.2.2. Cinética de crecimiento de los recubrimientos de aluminio. | 199 |
| IVb.4.2.2.1. Cinética de crecimiento introduciendo la influencia de la relación de gases reactivos HCl/H ₂ . | 203 |
| <u>IVb.5. ASPECTOS RELEVANTES A DESTACAR.</u> | 207 |
| <i>IVc. RECUBRIMIENTOS DE ALUMINIO MODIFICADOS CON CIRCONIO, LANTANO, CERIO E ITRIO OBTENIDOS MEDIANTE CVD-FBR.</i> | 209 |
| <u>IVc.1. OBJETO DEL ESTUDIO.</u> | 211 |
| <u>IVc.2. ESTUDIO TERMODINÁMICO DEL SISTEMA CVD-FBR MODIFICADO CON DIFERENTES ELEMENTOS REACTIVOS.</u> | 214 |
| IVc.2.1. REACCIONES QUE ORIGINAN LOS PRECURSORES GASEOSOS DE LOS ELEMENTOS REACTIVOS. | 214 |
| IVc.2.2 EVOLUCIÓN DE LOS PRECURSORES GASEOSOS DEL PROCESO CVD-FBR MODIFICADO CON ELEMENTOS REACTIVOS. | 216 |
| IVc.2.2.1. Influencia de la cantidad de gas reactivo HCl. | 216 |

| | |
|---|---------|
| IVc.2.2.1.1. Sistema aluminio/zirconio. | 216 |
| IVc.2.2.1.2. Sistemas aluminio/cerio, aluminio/lantano y aluminio/itrio. | 218 |
| IVc.2.2.2. Influencia de la temperatura en la generación de precursores gaseosos. | 219 |
| <u>IVc.3. EXPOSICIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.</u> | 225 |
| IVc.3.1. RECUBRIMIENTOS BASADOS EN ALUMINUROS DE HIERRO MODIFICADOS CON CIRCONIO. | 225 |
| IVc.3.1.1. Variación de la cantidad de circonio en el lecho activo. | 225 |
| IVc.3.1.2. Influencia de la temperatura en los recubrimientos de aluminio modificados con 4% de circonio en el lecho reactivo. | 232 |
| IVc.3.2. RECUBRIMIENTOS BASADOS EN ALUMINUROS DE HIERRO MODIFICADOS CON LANTANO. | 237 |
| IVc.3.2.1. Variación de la cantidad de lantano en el lecho activo. | 237 |
| IVc.3.2.2. Influencia de la temperatura en los recubrimientos de aluminio modificados con 4% de lantano en el lecho reactivo. | 241 |
| IVc.3.3. RECUBRIMIENTOS BASADOS EN ALUMINUROS DE HIERRO MODIFICADOS CON CERIO. | 247 |
| IVc.3.3.1. Variación de la cantidad de cerio en el lecho activo. | 247 |
| IVc.3.3.2. Influencia de la temperatura en los recubrimientos de aluminio modificados con 4% de cerio en el lecho reactivo. | 251 |
| IVc.3.4. RECUBRIMIENTOS BASADOS EN ALUMINUROS DE HIERRO MODIFICADOS CON ITRIO. | 255 |
| IVc.3.4.1. Influencia de la cantidad de itrio en el lecho activo. | 255 |
| IVc.3.4.2. Influencia de la temperatura en los recubrimientos de aluminio modificados con 4% de itrio en el lecho reactivo. | 259 |
| <u>IVc.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.</u> | 262 |
| IVc.4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS. | 262 |
| IVc.4.1.1. Composición de los recubrimientos obtenidos. | 262 |
| IVc.4.1.2. Recubrimientos basados en aluminuros de hierro modificados con elementos reactivos. | 263 |
| IVc.4.2. CAMBIO DE LA ATMÓSFERA DE REACCIÓN POR LA INTRODUCCIÓN DE RE Y SU EFECTO EN EL | |

| | |
|--|-----|
| CRECIMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS. | 267 |
| IVc.4.2.1. Cambio de la cantidad de precursores gaseosos con respecto a la aluminización simple. | 267 |
| IVc.4.2.2. Influencia de los cloruros de elementos reactivos en la deposición de aluminio. | 270 |
| IVc.4.2.2.1. Efecto positivo de los cloruros de circonio, cerio y lantano. | 272 |
| IVc.4.2.2.2. Efecto negativo del cloruro de itrio. | 273 |
| IVc.4.3. EFECTO DE LOS ELEMENTOS REACTIVOS EN LOS RECUBRIMIENTOS SOBRE LOS DIFERENTES SUBSTRATOS. | 275 |
| <u>IVc.4. ASPECTOS RELEVANTES A DESTACAR.</u> | 280 |
| <i>IVd. ESTUDIO DE LOS RECUBRIMIENTOS. COMPORTAMIENTO FRENTE A LA OXIDACIÓN EN ATMÓSFERAS 100% VAPOR.</i> | 281 |
| <u>IVd.1. OBJETO DEL ESTUDIO.</u> | 283 |
| <u>IVd.2.OXIDACIÓN DE LOS MATERIALES BASE.</u> | |
| <u>EXPOSICIÓN DE RESULTADOS.</u> | 287 |
| IVd.2.1. OXIDACIÓN EN VAPOR A 650°C DE LOS MATERIALES BASE. | 287 |
| IVd.2.1.1. Oxidación a 650°C de los aceros ferrítico-martensíticos. | 290 |
| IVd.2.1.2. Oxidación del acero AISI 430. | 293 |
| IVd.2.2. OXIDACIÓN EN VAPOR A 800°C DE LOS MATERIALES BASE. | 296 |
| IVd.2.2.1. Oxidación de los aceros ferrítico-martensíticos. | 297 |
| IVd.2.2.2. Oxidación del acero AISI 430. | 300 |
| <u>IVd.3. OXIDACIÓN EN VAPOR DE LOS MATERIALES BASE.</u> | |
| <u>DISCUSIÓN DE RESULTADOS.</u> | 303 |
| IVd.3.1. OXIDACIÓN EN VAPOR A 650°C. | 303 |
| IVd.3.1.1.Comportamiento de los aceros ferrítico-martensíticos. | 305 |
| IVd.3.1.1.1. Composición y formación de la capa de oxidación. | 305 |

| | |
|---|-----|
| IVd.3.1.1.2. Diferencia en el comportamiento de los aceros P-91, P-92 y HCM12A. | 309 |
| IVd.3.1.2. Comportamiento del acero inoxidable ferrítico AISI 430. | 310 |
| IVd.3.2. OXIDACIÓN EN VAPOR A 800°C DE LOS MATERIALES BASE. | 312 |
| IVd.3.2.1. Comportamiento de los aceros ferrítico-martensíticos a 800°C y su diferencia con la oxidación en vapor a 650°C. | 313 |
| IVd.3.2.2. Comportamiento del acero inoxidable ferrítico AISI 430 y su diferencia con la oxidación en vapor a 650°C. | 316 |
| <u>IVd.4. OXIDACIÓN EN VAPOR A 650°C DE LOS MATERIALES RECUBIERTOS. EXPOSICIÓN DE RESULTADOS.</u> | 319 |
| IVd.4.1. COMPORTAMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS SOBRE EL ACERO P-91. | 319 |
| IVd.4.2. COMPORTAMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS SOBRE EL ACERO P-92. | 324 |
| IVd.4.3. COMPORTAMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS SOBRE EL ACERO HCM12A. | 327 |
| IVd.4.4. COMPORTAMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS SOBRE EL ACERO AISI 430. | 329 |
| <u>IVd.5. OXIDACIÓN EN VAPOR A 650°C DE LOS MATERIALES RECUBIERTOS. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.</u> | 332 |
| IVd.5.1. VALIDACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS EN VAPOR A 650°C. | 332 |
| IVd.5.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS TRAS LA OXIDACIÓN EN VAPOR A 650°C. | 335 |
| IVd.5.2.1. Formación de la capa de alúmina. | 337 |
| IVd.5.2.2. Difusión del recubrimiento y mantenimiento de la capa de alúmina. | 339 |
| IVd.5.2.3. Formación de los precipitados de AlN. | 342 |
| IVd.5.2.4. Fallo de la capa de alúmina. | 343 |
| IVd.5.3. INFLUENCIA DEL SUBSTRATO EN EL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA OXIDACIÓN | |

| | |
|--|---------|
| EN VAPOR A 650°C. | 346 |
| <u>IVd.6. OXIDACIÓN EN VAPOR A 800°C DE LOS MATERIALES</u> | |
| <u>RECUBIERTOS. EXPOSICIÓN DE RESULTADOS.</u> | 351 |
| IVd.6.1. COMPORTAMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS SOBRE EL ACERO P-91. | 351 |
| IVd.6.2. COMPORTAMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS SOBRE EL ACERO P-92. | 356 |
| IVd.6.3. COMPORTAMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS SOBRE EL ACERO HCM12A. | 359 |
| IVd.6.4. COMPORTAMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS SOBRE EL ACERO AISI 430. | 362 |
| <u>IVd.7. OXIDACIÓN EN VAPOR A 800°C DE LOS MATERIALES</u> | |
| <u>RECUBIERTOS. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.</u> | 365 |
| IVd.7.1. VALIDACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS EN VAPOR A 800°C. | 365 |
| IVd.7.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS OXIDADOS EN VAPOR A 800°C. | 366 |
| IVd.7.2.1. Diferencia con las capas de protección a 650°C. | 370 |
| IVd.7.2.1.1. Formación de la alúmina. | 372 |
| IVd.7.2.1.2. Formación de la cromia. | 374 |
| IVd.7.2.1.3. Formación de la espinela (Fe,Mn) ₃ O ₄ . | 376 |
| IVd.7.2.2. Composición de las zonas de fallo. | 377 |
| IVd.7.3. INFLUENCIA DEL SUBSTRATO UTILIZADO EN LA EVOLUCIÓN DEL PROCESO DE OXIDACIÓN. | 379 |
| IVd.7.3.1. Influencia del sustrato en la estabilidad de la capa de alúmina. | 380 |
| IVd.7.3.2. Influencia del sustrato en la estabilidad de la capa de cromia. | 380 |
| IVd.7.4. EVOLUCIÓN DEL PROCESO DE OXIDACIÓN. | 383 |
| <u>IVd.8. ASPECTOS RELEVANTES A DESTACAR.</u> | 386 |
| V. CONCLUSIONES. | 387 |
| VI. BIBLIOGRAFÍA. | 397 |

PREFACIO.

Desde hace décadas, el objetivo principal que se pretende conseguir en las plantas de generación de energía es el aumento de la eficiencia térmica. En un primer término, este incremento hace reducir la cantidad de combustible utilizado para obtener los mismos rendimientos y por lo tanto, las emisiones de gases contaminantes de efecto invernadero se ven igualmente reducidas, por kilowatio producido [1, 2].

El fundamento básico de operación de las plantas de generación de energía eléctrica consiste en hacer pasar por una turbina, vapor de agua a elevada presión y temperatura (generado en una caldera). La turbina transforma la energía del vapor en energía mecánica, y esta energía mecánica es transformada en eléctrica mediante un alternador. La manera más sencilla de lograr el incremento de la eficiencia térmica en las plantas de generación de energía es el aumento de la temperatura y de la presión del vapor de agua en la entrada de las turbinas de vapor. Con el transcurso de los años y el objetivo de aumentar la eficiencia térmica, las condiciones del vapor a la entrada de las turbinas han variado, desde condiciones subcríticas a supercríticas e incluso ultrasupercríticas:

- Condiciones subcríticas. El vapor se encuentra a temperaturas entre 540-565°C y presiones no superiores a 22 MPa. Se corresponde con las condiciones de operación de las plantas de generación hasta la década de 1990 [2, 3].
- A partir de la década de 1990 se produce un gran avance en el aumento de la temperatura de operación de las turbinas, llegando a los 610°C al inicio de este siglo [2].
- Las condiciones de operación supercríticas y ultrasupercríticas de las plantas térmicas se producen a presiones alrededor de 30 MPa y temperaturas del vapor entre 620-630°C [3], llegando incluso a los 650°C [4].
- Actualmente se intentan incrementar las condiciones de operación desarrollando materiales que resistan condiciones de vapor más agresivas, un aumento de la temperatura hasta los 650°C e incluso a 700°C y presiones de 35 MPa [5].

Por lo tanto, los componentes de las plantas de generación de energía operando en condiciones supercríticas y ultrasupercríticas deberán ser de materiales desarrollados para soportar estas condiciones más agresivas, tanto desde el punto de vista mecánico como de resistencia a la oxidación en vapor.

Desde le punto de vista mecánico, unas mayores condiciones de operación implican el uso de materiales cuya resistencia a la fluencia en caliente, fatiga y corrosión fatiga sean adecuados. Existen aceros ferrítico-martensíticos que presentan unas propiedades de resistencia a la fluencia en caliente aceptables a temperaturas de 650°C, reemplazando a otro tipo de aceros, utilizados hasta temperaturas de 530-565°C [6].

El otro factor fundamental es la resistencia a la oxidación de los materiales utilizados. Los aceros ferrítico-martensíticos pueden formar una fina capa de óxido protector al estar expuestos a la oxidación en aire, pero en condiciones de oxidación en vapor, el comportamiento de estos materiales no es el adecuado, al formarse capas de óxidos poco protectores. Este comportamiento en atmósferas de vapor hace limitar el uso de los aceros ferrítico-martensíticos en componentes de las plantas de generación de energía, trabajando en condiciones críticas o supercríticas, ya que la formación de esas capas de óxido no protectores pueden acarrear consecuencias muy negativas en el funcionamiento [7]:

- Durante el proceso de oxidación se produce la pérdida de material estructural de los diferentes componentes, con el consiguiente aumento de la tensión mecánica en las zonas afectadas, pudiendo repercutir a la vida en servicio.
- Al formarse diferentes capas de óxidos, se produce también en el material base pérdidas de elementos de aleación, haciendo variar las características microestructurales del material asociadas potencialmente a las propiedades de resistencia mecánica.
- Las capas de óxido formadas pueden disminuir la transferencia de calor con el consiguiente aumento localizado de la temperatura.
- Los óxidos que se forman no son adherentes, y por lo tanto pueden desprenderse y bloquear conducciones o erosionar componentes críticos, como los alabes de las turbinas [8].

Resulta obvia la necesidad de proteger este tipo de materiales contra la corrosión en vapor a las temperaturas de operación de las turbinas de vapor supercríticas. La ingeniería de superficies presenta diferentes alternativas en la modificación superficial de estos materiales, como la implantación iónica, aplicación de recubrimientos protectores basados en la formación de diferentes capas de óxidos adherentes y protectores, de alúmina o cromia. Pero en la oxidación en vapor a elevadas temperaturas, el comportamiento de las capas protectoras de alúmina es considerablemente mejor que el de las capas de cromia [9], siendo entonces muy recomendable el aplicar un recubrimiento que genere, en la exposición al vapor, una capa continua y adherente de alúmina- α en toda la superficie del acero ferrítico-martensítico.

Un recubrimiento basado en aluminuros de hierro sobre los aceros ferrítico-martensíticos aportará el aluminio necesario para que la formación de la capa protectora de alúmina se produzca, y de manera eficiente proteja a los materiales de la corrosión en vapor. Y con el fin de intentar aumentar la adherencia, densidad, espesor y compacidad de las capas de alúmina que se generan, se puede optar por la adición de pequeñas cantidades de elementos reactivos en estos aluminuros de hierro [10].

Los recubrimientos basados en aluminuros de hierro modificados con elementos reactivos sobre aceros pueden ser obtenidos por diferentes métodos de deposición, desde la inmersión del material en aluminio fundido, técnicas de proyección térmica o CVD. Generalmente estas técnicas de deposición utilizan temperaturas elevadas que pueden derivar en cambios microestructurales en los aceros ferrítico-martensíticos, y verse alteradas sus propiedades de resistencia a la fluencia en caliente; en materiales constituyentes de las plantas térmicas y en especial de componentes de las turbinas de vapor, el criterio fundamental de selección es la resistencia a la fluencia en caliente, pudiendo entonces verse limitado el método de deposición a aquellas técnicas con temperaturas de trabajo bajas.

Con la técnica de deposición de CVD en reactor de lecho fluidizado se pueden obtener recubrimientos basados en aluminuros de hierro modificados con diferentes

elementos reactivos sobre aceros ferrítico-martensíticos a temperaturas relativamente bajas, a las cuales no se producen cambios en la microestructura de los substratos seleccionados.

Queda encuadrado el fundamento de la presente investigación, la necesidad de obtener un material que pueda ser utilizado en los componentes de las turbinas de vapor supercríticas. Los aceros ferrítico-martensíticos 9-12% Cr cumplen con los requerimientos mecánicos exigidos, y aplicando sobre ellos un recubrimiento basado en aluminuros de hierro modificados con diferentes elementos reactivos, al estar en contacto con la atmósfera de vapor se genera una capa de alúmina que protege al material. La aplicación del recubrimiento mediante la técnica CVD-FBR asegura el mantenimiento de la integridad microestructural de los substratos y la protección frente a la oxidación en vapor.

I. INTRODUCCIÓN.

I.1. MATERIALES PARA ALTA TEMPERATURA.

I.1.1. MATERIALES QUE OPERAN A ALTA TEMPERATURA.

Los materiales que se utilizan por poseer unas propiedades específicas que les hacen operar a temperaturas por encima de los 500°C se les define como “materiales para alta temperatura” [11]. Estas propiedades abarcan desde las mecánicas hasta las de resistencia a la corrosión.

El uso de estos materiales es de gran importancia en muchos sectores industriales, como por ejemplo el procesado de materiales, químico, energético, transporte y aeroespacial, ya que en la mayoría de los casos un aumento de la temperatura de operación implica una mayor eficiencia en los procesos.

En el estudio y diseño de un material para alta temperatura, igual de importante es la temperatura máxima de operación, como el tiempo al que esté sometido a esas condiciones, así por ejemplo, las toberas de un cohete espacial sufren temperaturas de 3000°C durante unos minutos, mientras que, componentes de plantas de generación de energía están sometidos a temperaturas de alrededor de 600°C durante 100.000 horas [11]. En la figura I.1 se expone un diagrama de temperatura de operación-vida en servicio para materiales en varias aplicaciones industriales.

En general, el trabajar a temperatura más elevada implica una mayor eficiencia en el proceso, confiriendo así una rentabilidad mayor. Pero puede repercutir negativamente sobre el comportamiento del material, pudiéndose producir, por ejemplo, más problemas de corrosión, un mayor deterioro mecánico por procesos de fatiga o ruptura. Las industrias más destacables en que la óptima selección y diseño de materiales es crucial, el rango de operación de temperatura es elevada.

- Aeroespacial
- Petroquímica
- Cerámica
- Electrónica
- Automoción
- Papelera
- Pirometalurgia
- Tratamiento de residuos
- Generación de energía
- Nuclear

Por otro lado, las diferentes aplicaciones que requieren materiales para alta temperatura deberán exigir a los materiales el mantenimiento de unas determinadas propiedades tanto mecánicas como de resistencia a la corrosión a esas temperaturas de trabajo.

La tendencia de muchos procesos industriales y aplicaciones es la de aumentar la temperatura en servicio con el fin de obtener mayores rendimientos. Así, en las plantas de producción energética, la tendencia actual pasa por aumentar la temperatura y presión del vapor en las turbinas de vapor (se consigue aumentar el rendimiento del proceso en un 15% aumentando la temperatura 110°C y la presión 10 MPa [12]), pero sin disminuir la vida en servicio de los componentes de la planta, siendo así imprescindible el uso de materiales de altas prestaciones en áreas determinadas [13].

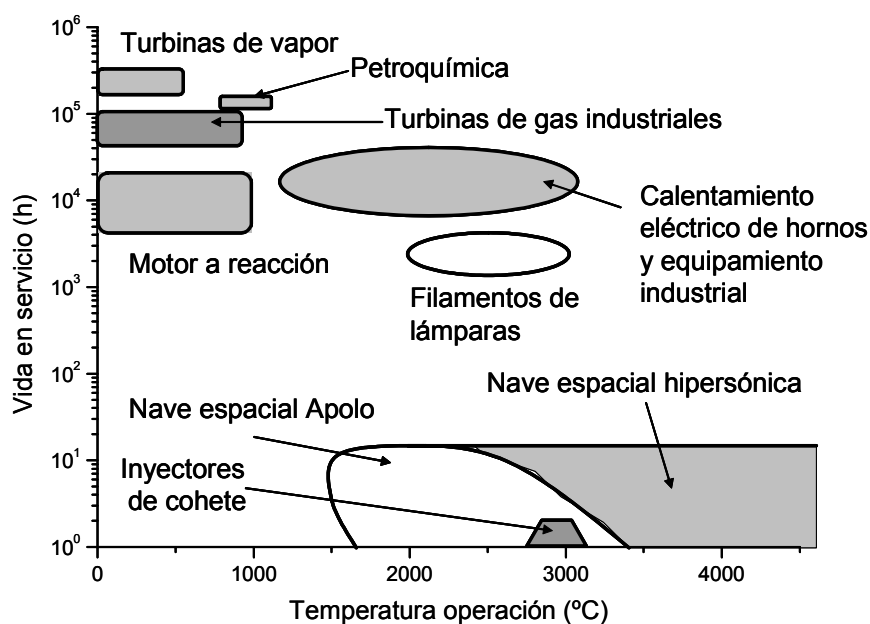


Figura I.1. Diagrama temperatura-vida en servicio de materiales en diferentes aplicaciones.

Dentro de los materiales para alta temperatura se encuentran los metálicos, los cerámicos y los materiales compuestos. A continuación se exponen los materiales para alta temperatura más representativos de cada uno de los tipos anteriores, y en la tabla I.I se muestran, dentro de los principales, algunos ejemplos con el rango de temperatura de operación que normalmente soportan.

- **Aceros.** Los aceros utilizados en aplicaciones a alta temperatura han sido desarrollados para solucionar problemas mecánicos, de corrosión y de oxidación. Los aceros ferrítico-martensíticos con un 9-12 % en cromo cumplen bien el primer requerimiento mecánico [14, 15], aunque sufren cierto deterioro por oxidación. Sin embargo, en los aceros austeníticos, el requerimiento fundamental es la resistencia a la oxidación y a la corrosión [16-18].
- **Fundiciones.** Son usadas como materiales de alta temperatura en numerosos componentes estructurales de hornos, contenedores, maquinaria pesada, junto con otros materiales específicos. Las principales ventajas que presentan son el bajo coste, fácil conformado y buena resistencia a la erosión [19, 20].
- **Aleaciones base níquel.** La característica fundamental de este tipo de materiales es su alta resistencia a la corrosión a elevada temperatura, y actualmente, se están desarrollando nuevas aleaciones para aumentar la resistencia mecánica y la capacidad de operar a mayores temperaturas [21, 22].
- **Aleaciones base cobalto.** El uso más específico es en componentes estructurales como turbinas de gas o conductos de motores de la industria aeronáutica comercial y militar, combinando su resistencia mecánica a temperaturas elevadas y la buena resistencia a fenómenos de corrosión en caliente "*hot corrosion*", durante la vida en servicio [23].
- **Metales refractarios.** En este tipo de materiales se engloban metales como el molibdeno, wolframio, tantalio o niobio, que son utilizados a temperatura muy alta, debido a su elevado punto de fusión y alta densidad [24].
- **Aleaciones base titanio.** Son materiales interesantes desde el punto de vista estructural ya que su relación resistencia mecánica/peso es elevada y tienen buena resistencia a la corrosión, siendo su principal campo de aplicación la industria aeronáutica [25-27].
- **Materiales intermetálicos.** La principal ventaja que presentan este tipo de materiales radica en la resistencia a la corrosión, teniendo el inconveniente de la fragilidad, para ser aplicados como materiales estructurales. Dentro de este

grupo de materiales, destacan los aluminuros de titanio [28], de níquel [29] y de hierro [30].

- **Cerámica refractaria.** Su principal aplicación se centra en el revestimiento de hornos y contenedores de metales fundidos, donde la integridad estructural y resistencia a la corrosión es crucial.
- **Cerámica ingenieril.** Su mayor aplicación en ingeniería se centra, por un lado, en la resistencia estructural a temperaturas muy elevadas y por otro, en la gran resistencia al choque térmico. Las más importantes son la alúmina, la circonia y el carburo y nitruro de silicio [31].
- **Materiales compuestos.** El desarrollo de los materiales compuestos para aplicaciones a elevadas temperaturas implica la búsqueda o la mejora de alguna propiedad que no aporte un material por sí solo. Este tipo de materiales, históricamente, han sido utilizados ampliamente en las industrias aeronáutica y aeroespacial, siendo los más importantes los materiales compuestos de matriz metálica como aluminio, cobre, níquel y titanio reforzados con cerámicos, como los materiales compuestos carbono y carbono/carbono (grafito, fibra...), de matriz cerámica o de matriz intermetálica, que se pueden utilizar en aplicaciones a elevadas temperaturas.

Tabla I.I. Temperaturas de operación de diferentes materiales considerados para alta temperatura.

| <i>Material</i> | <i>Temperatura de operación (°C)</i> |
|------------------------------|--------------------------------------|
| Metálicos | |
| • Superalación base níquel | 250-1000 |
| • Aleación base titanio | 300-650 |
| • Aleación base aluminio | 200-300 |
| • Metales refractarios | 650-1850 |
| Cerámicos | |
| • Carburo de silicio | 1100-1500 |
| Compuestos | |
| • Ti MMC (refuerzo de SiC) | 100-500 |
| • Nicalon/SiC | 1000-1550 |
| • Carbono/carbono | 950-2250 |

I.1.2. REQUERIMIENTOS DE LOS MATERIALES DE ALTA TEMPERATURA.

La selección de materiales que vayan a operar a temperatura elevada implica, una búsqueda del equilibrio entre los requerimientos de operación que se ha de exigir al componente y la viabilidad económica, un factor fundamental, que en la mayoría de los casos hace que se elijan materiales *a priori* menos capacitados para desempeñar con el mayor éxito posible el requerimiento que se les exige, pero que su reemplazo tras un tiempo de vida menor resulta más rentable.

Los criterios fundamentales de selección han de estar relacionados con la resistencia química al medio ambiente en que vayan a operar, el comportamiento mecánico o las propiedades físicas específicas para una aplicación determinada.

I.1.2.1. Requerimientos mecánicos.

En el estudio de los requerimientos mecánicos que son necesarios exigir a los materiales que operan a alta temperatura se van a analizar, primeramente, los principales problemas que se encuentran al trabajar a esas temperaturas, y posteriormente, se profundizará en el estudio de los aceros ferrítico-martensíticos. Éstos son utilizados como materiales estructurales a temperaturas elevadas y en particular en las plantas de generación de energía y en partes de las turbinas de vapor, debido a sus excelentes propiedades mecánicas, especialmente su alta resistencia a la fluencia en caliente.

Los principales problemas mecánicos que pueden aparecer en un material que trabaja a temperaturas elevadas son la deformación a tiempo cero, la fluencia en caliente, la fatiga mecánica, termomecánica y procesos de corrosión fatiga.

I.1.2.1.1. Deformación a tiempo cero.

Es necesario considerar los niveles de carga que ha de soportar el material y su relación con su límite elástico. Si lo supera, se da el fenómeno de deformación a tiempo cero (deformación plástica promovida por el deslizamiento de planos atómicos y dislocaciones [32, 33]). En materiales metálicos esta deformación es

deseable, ya que permite redistribuir las tensiones locales que pueda sufrir el material durante su vida en servicio.

I.1.2.1.2. Fluencia en caliente.

Este fenómeno ocurre normalmente en metales cuya puesta en servicio implica el soportar temperaturas aproximadamente entre 0,3-0,4 su temperatura de fusión, y se puede definir como una deformación del material a carga constante. Generalmente se la denomina con el anglicismo “*creep*”. El comportamiento de un material durante el fenómeno de fluencia en caliente es descrito mediante las curvas típicas deformación/tiempo, en las que se distinguen tres zonas diferenciadas, la fluencia en caliente primaria o transitoria, la secundaria o estacionaria y la terciaria. En la figura I.2 se expone una curva deformación/tiempo típica en un proceso de fluencia en caliente.

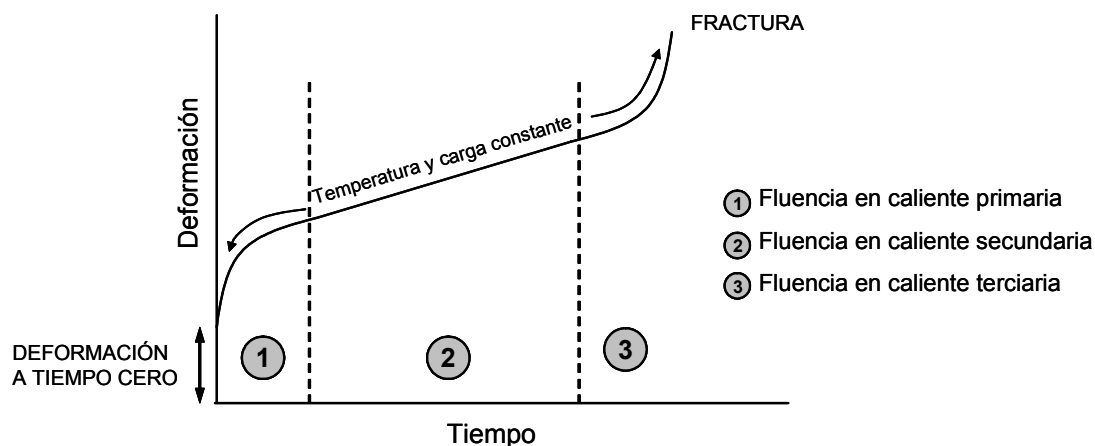


Figura I.2. Curva típica deformación-tiempo del fenómeno de fluencia en caliente, “*creep*”.

Los estados de deformación están asociados a la manera en que la fluencia en caliente evoluciona a lo largo del tiempo, si lo hace de manera descendente (fluencia primaria), constante (fluencia secundaria) o ascendente (fluencia terciaria), pero no implica mecanismos de fluencia diferentes [34].

Por norma general, en la fluencia primaria, el mecanismo de deformación es por ascenso de dislocaciones libres, en la transitoria este movimiento de dislocaciones se ve compensado por procesos de restauración y en la terciaria se pueden crear microcavidades antes de producirse la rotura uniaxial.

La fluencia en caliente, se fundamenta en el movimiento de vacantes en el material [35], por lo tanto es un proceso activado térmicamente, cuya dependencia con la temperatura es de tipo exponencial. Por otro lado la barrera energética necesaria para que se produzca el fenómeno de fluencia en caliente y la de la autodifusión son muy parecidas [36].

I.1.2.1.3. Fatiga.

La fatiga de materiales se refiere a un fenómeno por el cual la rotura bajo cargas dinámicas se produce más fácilmente que con cargas estáticas. Es un fenómeno muy dependiente del estado superficial del material, ya que el mecanismo de ruptura implica procesos de nucleación y crecimiento de grietas [37]. De este modo, tratamientos de endurecimiento superficial o técnicas que introduzcan tensiones compresivas en la superficie, pueden mejorar el límite de fatiga aumentando la vida en servicio del material [11].

Por otro lado, se puede producir la fatiga termomecánica cuando además de cargas cíclicas el material también se somete a ciclos térmicos y la corrosión-fatiga, por combinación de procesos de degradación con los de fatiga.

I.1.2.2. Requerimientos químicos.

Un material que trabaja a elevada temperatura, normalmente no se encuentra operando en atmósferas protectoras. Normalmente el medio ambiente de trabajo es el aire, en este caso, el agente oxidante será el oxígeno, pero también es probable que la atmósfera esté compuesta por gases agresivos que deterioran el material, sufriendo así procesos de carburización, sulfidación, nitruración, corrosión por depósitos de sales o cenizas. En todos los ambientes que generan los problemas de corrosión anteriores, la actividad del oxígeno es suficiente como para que se produzcan también procesos oxidativos. Por otro lado, las condiciones de operación de los materiales que forman parte de las turbinas de vapor y otros componentes de las plantas térmicas sufren procesos de corrosión a elevada temperatura en atmósferas con una gran cantidad de vapor de agua, siendo esta atmósfera más agresiva que el aire. Finalmente, en ambientes reductores la degradación del material está controlada por la actividad de especies como CO/CO_2 y $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, y suelen ser

más agresivos que los oxidantes, ya que la posibilidad de formar un óxido protector se ve menos favorecida.

Los materiales que se suelen seleccionar para aplicaciones a elevadas temperaturas, en que los requerimientos fundamentales sean la resistencia a la corrosión y al deterioro en la atmósfera en la que se encuentren, son los aceros inoxidables austeníticos, aleaciones base níquel, base cobalto, base titanio y materiales intermetálicos. La selección del material adecuado será función de la temperatura de operación, la atmósfera en que trabaje y también del tiempo de vida que se le exija a la pieza.

I.1.2.2.1. Corrosión a elevada temperatura.

La corrosión a elevada temperatura se diferencia de la acuosa en que los principios electroquímicos que en ella se usan no colaboran al entendimiento de los procesos que tienen lugar en la degradación del material a elevada temperatura, sino que será el conocimiento de la difusión en estado sólido el que aporte mayor información al entendimiento de este proceso degradativo [38], siendo también diferente el mecanismo por el cual se producen las capas de óxido. En la figura I.3 se muestra un esquema del mecanismo de formación de óxido en un proceso de oxidación por gases a elevada temperatura [39].

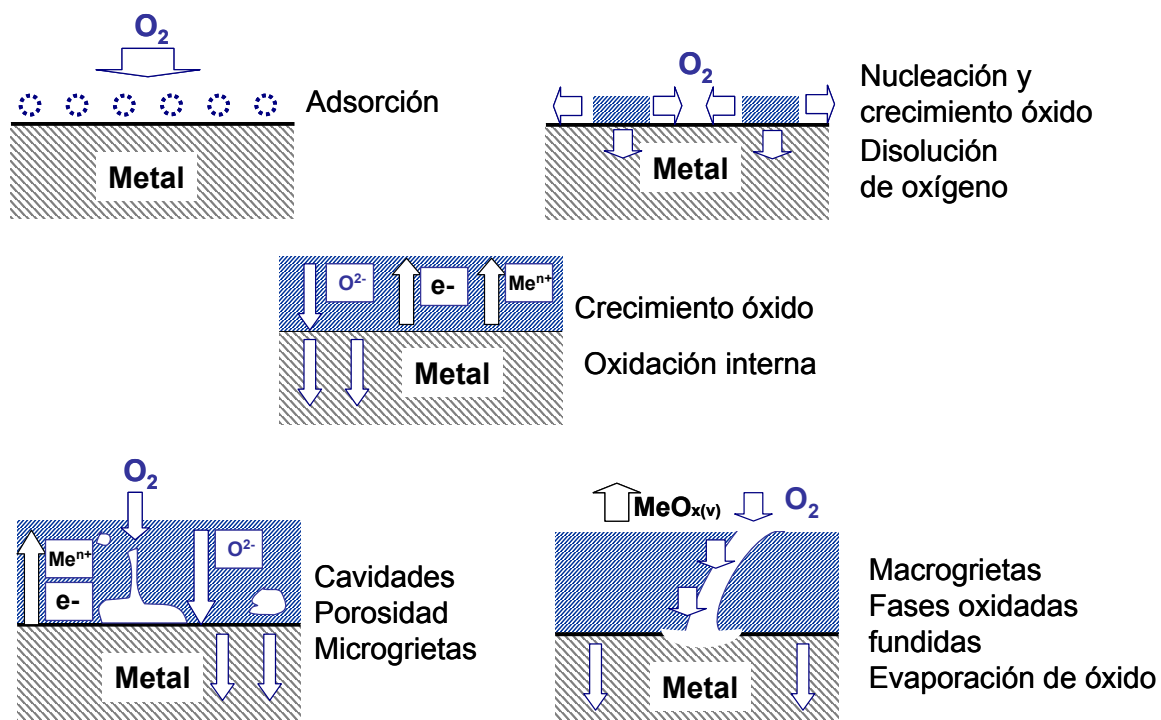


Figura I.3. Mecanismo de formación de óxido en un proceso de oxidación por gases.

En un proceso de corrosión por gases, la primera etapa del mecanismo es la adsorción superficial de átomos de oxígeno. Allí el óxido nuclea en los lugares energéticamente más favorables, creciendo hasta formar normalmente una capa de óxido completa. Según la naturaleza y el espesor de esa capa de óxido formada, aportará un carácter más o menos protector al material. Durante el proceso de crecimiento de la capa de óxido, existe un flujo de electrones y cationes hacia la parte superior del óxido y uno inverso de átomos de oxígeno a través de la capa de óxido, pudiendo difundir en el metal.

Debido a las tensiones que se pueden producir durante el proceso de crecimiento del óxido, se forman grietas y microcavidades, las cuales hacen modificar su mecanismo de crecimiento, haciendo que la superficie el metal esté de nuevo en contacto con el medio ambiente agresivo.

I.1.2.2.2. Leyes de la oxidación por gases.

En los procesos de oxidación por gases los óxidos que se forman se pueden dividir en dos categorías, el primer grupo lo forman óxidos volátiles a temperaturas relativamente bajas y el otro lo forman óxidos estables en la superficie del metal. Estos óxidos estables serán protectores o no, según su naturaleza química, adherencia, porosidad, espesor, etc. y su oxidación dependerá de factores como la capacidad de difusión del oxígeno y cationes a través de la capa de óxido, cantidad de oxígeno disponible en la superficie del metal y el volumen de óxido sobre el metal [40].

La evolución del proceso de oxidación a elevada temperatura puede ser evaluada por la variación del peso del material a lo largo del tiempo. Dependiendo de cómo se produzca esa variación, el crecimiento de óxido seguirá una ley cinética u otra, según las características del óxido formado.

En la figura I.4 se muestran las cuatro curvas gravimétricas típicas de la oxidación a alta temperatura. La formación de óxidos estables no volátiles implican una ganancia de masa con el tiempo lineal, parabólica o logarítmica, mientras que la formación de especies volátiles implica una pérdida de masa lineal. Se muestra también el

comportamiento de un material cuyo óxido no es estable y sufre procesos de agrietamiento o desprendimiento de óxido [11, 40].

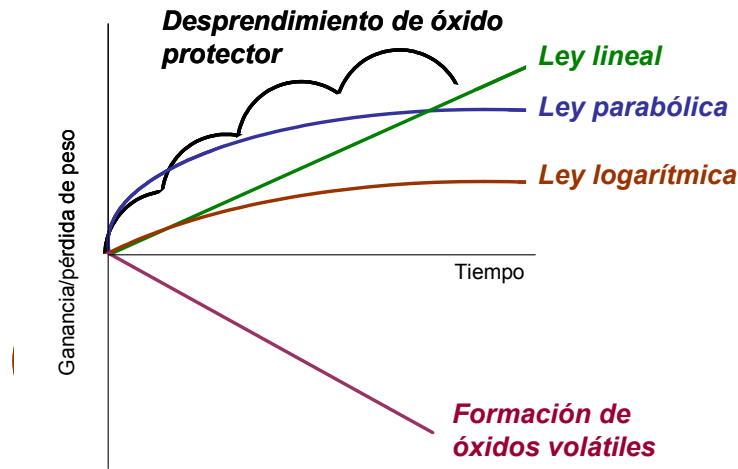


Figura I.4. Curvas gravimétricas típicas del comportamiento de los materiales frente a la oxidación a elevadas temperaturas.

- **Crecimiento lineal** [41-44]. Ocurre cuando el óxido es capaz de dejar acceder al oxígeno a la superficie del metal, ya que el volumen del óxido formado no es suficiente como para cubrir por completo la superficie. Sucede pues que la superficie del material no está protegida por una barrera de óxido, siendo la oxidación es constante con el tiempo de exposición.
- **Crecimiento logarítmico** [45-47]. El crecimiento logarítmico se da normalmente a bajas temperaturas y cuando se ha formado una capa de óxido inferior a los 100 nanómetros. En este caso los fenómenos de transporte en la capa de óxido es la etapa controlante del proceso de oxidación.
- **Crecimiento parabólico** [48-50]. En este tipo de cinética, el óxido crea una película compacta en la superficie que hace que el oxígeno sólo pueda acceder a la superficie del metal por difusión a través de ella, siendo la velocidad de crecimiento del óxido inversamente proporcional a su espesor.
- **Formación de óxidos volátiles** [51]. Los óxidos volátiles se forman en la superficie del metal, pero inmediatamente se produce una transformación de fase al estado gaseoso, manteniendo la superficie del material libre para que se siga formando el óxido que posteriormente volatilizará, hasta consumir por completo el metal. Dependiendo de la atmósfera se pueden formar

también otros productos volátiles que contribuyan a la degradación del material [52, 53].

- **Desprendimiento de óxido protector** [54-56]. Cuando durante el crecimiento de la capa de óxido se crean tensiones de compresión, se pueden producir grietas que originen la caída de parte de óxido, cambiando su mecanismo de formación y volviéndose más complicado, ya que están involucrados en él la temperatura, la composición y presión del gas, además de la composición y geometría del metal. Este fenómeno es típico de los procesos de oxidación cíclica, ya que el desprendimiento del óxido protector se da con más facilidad, debido a las tensiones generadas por los ciclos de temperatura [57].

I.1.2.2.3. Oxidación en atmósferas de vapor.

El efecto que la oxidación en atmósferas de vapor a elevadas temperaturas produce en diferentes aleaciones, es un importante parámetro a estudiar en la selección de materiales para el campo de la generación de energía eléctrica mediante turbinas de vapor. Diferentes componentes de las plantas térmicas están expuestos a la acción nociva del vapor de agua y mezclas vapor/aire a temperaturas que, en condiciones de operación supercríticas superan los 650°C. Para los materiales de los que se componen las plantas térmicas, en especial los aceros 9-12% Cr, estas condiciones de trabajo son más agresivas que un ambiente seco, incrementándose notablemente la cinética de oxidación de estos materiales [56], por formación de óxidos apenas protectores. Simplemente la introducción de un 1% de vapor de agua supone que la oxidación se incremente en varios órdenes de magnitud [58]. La formación de estos óxidos puede causar problemas en el funcionamiento de la planta térmica, como pueden ser la disminución de sección y oclusión de conducciones o el desprendimiento de óxidos, provocando problemas de erosión superficial [7, 8].

El proceso de oxidación en vapor es más agresivo que en aire seco debido fundamentalmente a la diferente evolución composicional de las capas de corrosión. A la temperatura de 600-650°C, los productos de oxidación en aire de los aceros ferrítico-martensíticos son, por un lado una capa exterior de fase hematita (Fe_2O_3) y una interior formada por una espinela del tipo $(\text{Fe,Cr,Mn})_3\text{O}_4$, siendo esta fase

espinela la responsable de las propiedades protectoras de la capa generada. Por el contrario, en atmósferas con vapor de agua, la cantidad de hierro en esta espinela protectora se ve fuertemente incrementado, disminuyendo por tanto su carácter protector [59].

Pero es en los aceros inoxidable donde el efecto negativo del vapor de agua en la corrosión a elevada temperatura es mayor. Durante la oxidación en aire de los aceros inoxidable, se forma una fina capa de cromia Cr_2O_3 , que es continua y adherente, y por lo tanto protectora. Por el contrario, en ambientes con vapor de agua no se produce la formación de una capa con las mismas características, ya que el agua reduce la estabilidad de la película de cromia [60].

Existen diferentes teorías que han intentado esclarecer el efecto negativo que el vapor de agua ejerce en el comportamiento de los aceros inoxidable, pero las más recientes se basan en la formación de compuestos de cromo volátiles, hidróxidos y oxihidróxidos [56, 61, 62], o bien en el fallo mecánico de la capa de cromia [6, 63].

- La degradación de la capa de cromia por formación de compuestos volátiles se produce al interaccionar ésta con el vapor de agua. Se produce la formación de oxihidróxidos de cromo, fundamentalmente el $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$. Si la pérdida de cromo por formación de hidróxidos es mayor que el aporte de este elemento desde el material base, se produce el fallo de la capa, con la pérdida de las características protectoras.
- La capa de cromia puede fragilizarse provocando la aparición de grietas, por donde puede penetrar el vapor de agua e interaccionar con la superficie del sustrato. De esta interacción se forman óxidos base hierro menos protectores, que aumentan considerablemente el grado de oxidación.

I.1.3. ACEROS FERRÍTICO-MARTENSÍTICOS OPERANDO A ALTA TEMPERATURA.

Los aceros ferrítico-martensíticos con unas cantidades de cromo en su composición en el intervalo del 9-12% en peso, son la clase de materiales utilizados por excelencia en componentes de plantas de producción energética y otras aplicaciones que exijan

el mantenimiento de las propiedades mecánicas del material durante su vida en servicio.

Los requerimientos que han de exigirse a los materiales que vayan a trabajar en plantas de generación de energía, y en general en cualquier proceso industrial que opere a temperatura elevada, son:

- Facilidad de fabricación y buena soldabilidad.
- Alto límite de rotura por fluencia en caliente hasta temperaturas de 600-650°C.
- Resistencia a fatiga térmica.
- Alta tenacidad y resistencia a la fragilización a elevada temperatura durante largos periodos de tiempo.
- Resistencia a la oxidación en vapor.

Los aceros ferrítico-martensíticos cumplen con la mayoría de los requerimientos exigidos para ser utilizados en plantas de generación de energía. En general, estos aceros han sido desarrollados con el principal objetivo de maximizar el límite de rotura por fluencia en caliente. Sus aplicaciones son más extensas que meramente materiales estructurales en las plantas de generación de energía. Son usados, o se ha considerado su uso en la industria química y petroquímica, turbinas de gas, industria aeronáutica y aeroespacial, plantas eléctricas y en componentes de reactores de fisión y fusión nuclear.

Los aceros ferrítico-martensíticos fueron desarrollados durante la primera mitad del siglo pasado y aplicados principalmente en las industrias de generación de energía. Los aceros originales eran aleaciones compuestas por 12 %Cr y 9-12%Cr-Mo [3], pero la necesidad de reducir los costes y aumentar la eficiencia de este tipo de plantas llevó al desarrollo de aceros mucho más aleados. Es a partir de la década de 1960 cuando su desarrollo ha sido más acusado, incrementando sustancialmente la temperatura máxima de operación y el límite de fluencia en caliente después de 100.000 horas en servicio [12]. La figura I.5 presenta esta evolución. En ella se muestra, tanto la evolución química de la aleación como la mejora de las propiedades mecánicas y máxima temperatura de operación. Se muestran también

los ejemplos más representativos de cada generación de aceros ferrítico-martensíticos.

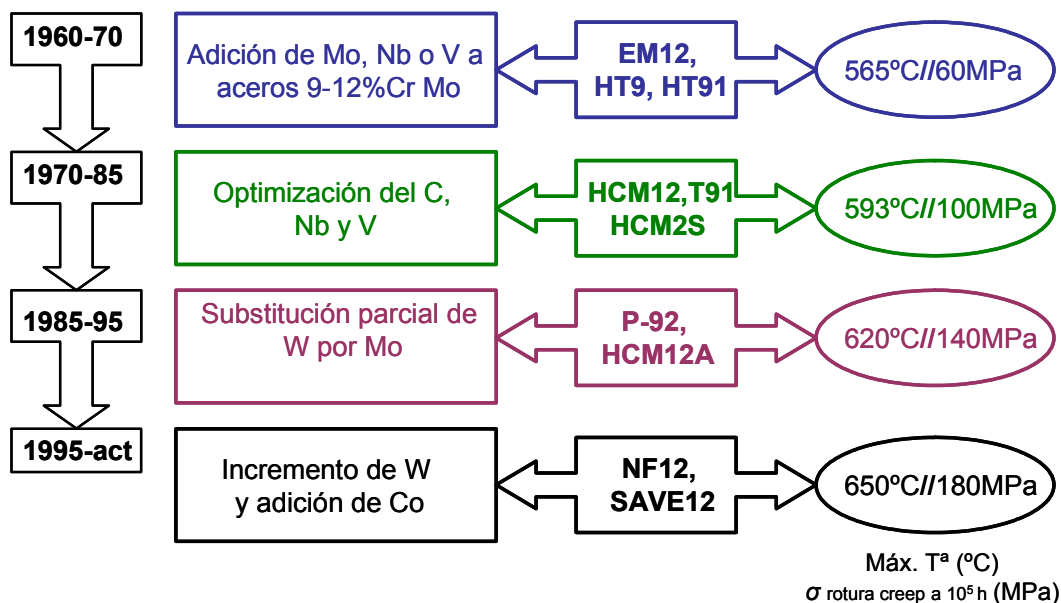


Figura I.5. Evolución de los aceros ferrítico-martensíticos 9-12% Cr-Mo a partir de la década de 1960.

I.1.3.1. Relación microestructura-resistencia a la fluencia en caliente.

La microestructura de un material puede ser descrita en diferentes términos, como el tamaño de grano, el volumen de cada fase, la densidad de dislocaciones, etc. Pero para el caso de los aceros ferrítico-martensíticos 9-12% Cr, los parámetros microestructurales fundamentales, desde el punto de las propiedades mecánicas (resistencia a la fluencia en caliente), es la aparición de precipitados en la matriz martensítica o ferrítico-martensítica. Estos precipitados son carburos, nitruros y carbonitruros de los elementos de aleación que comúnmente incorporan esta tipo de aceros, principalmente el vanadio o niobio, aunque también se formen precipitados con cromo, molibdeno o wolframio.

La importancia de la aparición de precipitados en relación con la resistencia a la fluencia en caliente radica en impedir el movimiento de dislocaciones libres, que es el mecanismo de evolución de la fluencia en caliente, y favorecer el anclaje de sublímites de grano. En estos aceros los precipitados son lo suficientemente fuertes como para que el movimiento de dislocaciones solamente se pueda dar mediante anillos de Orowan o por escalada, mecanismos que están mucho más impedidos que el movimiento de dislocaciones libres. La tensión requerida para que se produzca el

movimiento de dislocaciones es función del tamaño y de la cantidad de precipitados en la matriz, los cuales dependen de la temperatura, el tratamiento térmico efectuado y la composición [64].

La microestructura de estos aceros se basa en placas de martensita (o martensita y ferrita) y precipitados, principalmente carburos y nitruros de vanadio y niobio del tipo MX. También pueden aparecer precipitados del tipo $M_{23}C_6$ que se formen durante el templeado, junto con precipitados M_7C_3 , menos estables. Este último tipo de fase precipitada, M_7C_3 , puede, eventualmente, disolverse en la matriz y contribuir a la precipitación de más carburos del tipo $M_{23}C_6$, que contengan cromo como elemento mayoritario, pero también algunas cantidades de hierro, precipitando así carburos del tipo $(Cr,Fe)_{23}C_6$, pudiendo también incorporar molibdeno, y en ocasiones, wolframio en su composición.

Los precipitados MX se forman durante la operación de templeado. Los carbonitruros de niobio, $Nb(C,N)$ que en una etapa del procesado posterior, pueden repercutir positivamente, ya que durante el tratamiento de austenización el tamaño de grano de la austenita se va a ver afectado. El vanadio precipita como nitruro, VN, en forma de una fina dispersión de partículas.

Durante la vida en servicio de los aceros ferrítico-martensíticos se producen también cambios microestructurales, precipitando en las placas de martensita fases Laves ricas en hierro, cromo, wolframio y molibdeno, con el consiguiente empobrecimiento de la matriz en wolframio y molibdeno. La precipitación de fases Laves pueden influir en el comportamiento del material a elevada temperatura, ya que la resistencia a la fluencia en caliente de estos materiales se ve mejorada con la adición de wolframio y molibdeno a la matriz y la aparición de estas fases hace que la matriz sufra una merma local de la concentración de estos elementos.

La microestructura martensítica de la matriz se puede interpretar como una estructura en multiescala. Esta estructura multiescala implica un agrupamiento secuencial de las diferentes estructuras que se pueden considerar en la martensita.

De este modo, las placas de martensita se agrupan para formar un bloque de placas. Estos bloques se alinean en los denominados paquetes. Finalmente, cada grano de martensita está formado por varios paquetes de bloques. La figura I.6 muestra un esquema de la estructura martensítica de este tipo de aceros [65].

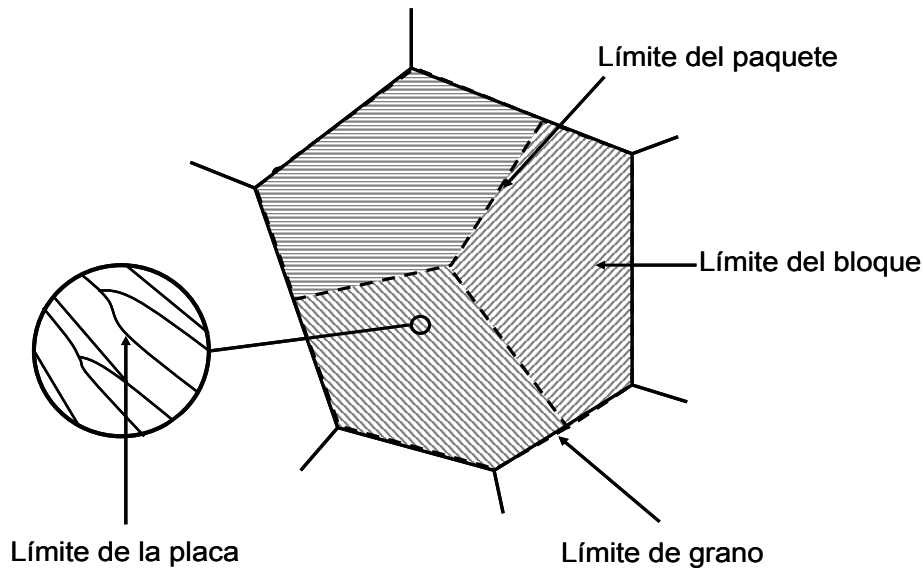


Figura I.6. Esquema de la estructura tipo multiescala de los aceros 9-12% Cr.

En esta estructura multiescala, los límites de las placas, bloques y paquetes están formados por dislocaciones. Las dislocaciones forman la estructura de subgranos y sublímites de grano, que consisten mayormente en agrupaciones de dislocaciones formando límites de bajo ángulo y dislocaciones libres dentro del interior de los subgranos [66].

La resistencia a la fluencia en caliente es la combinación del endurecimiento del material debido a los precipitados y a las dislocaciones, siendo las dos igual de importantes en la resistencia a la fluencia en caliente.

Bajo las condiciones normales en las que se dan los fenómenos de fluencia en caliente en las plantas de generación de energía, es habitual que los subgranos de martensita se unan, debido a la tensión que soporta el material en el fenómeno de fluencia en caliente estacionaria [67], mientras que el agrupamiento de los precipitados se da al transcurrir el tiempo [68]. Estos agrupamientos microestructurales hacen que el fenómeno de fluencia en caliente sea más acusado

durante la fluencia terciaria (antes de la ruptura) [69], limitando así la vida en servicio de estos aceros.

I.1.3.2. Materiales utilizados en las turbinas de vapor.

Una turbina de vapor está compuesta fundamentalmente por los siguientes componentes [70]:

- **Álabes.** Son componentes críticos en las plantas de generación de energía ya que son los encargados de transformar la energía del vapor en un movimiento rotatorio en el eje de la turbina [71].
- **Cuerpo del rotor,** el portador de los álabes móviles de la turbina. Es activado mediante un accionador.
- **Estator (tobera),** el cual está formado por álabes fijos y sujeto a una carcasa.
- **Dispositivos auxiliares** de refrigeración y lubricación.

En una turbina supercrítica, estos componentes deberán estar desarrollados para trabajar correctamente en las condiciones de presión y temperatura del vapor requeridas, los aceros 9-12% Cr cumplen con estos requerimientos mecánicos.

A continuación se detalla el uso de los aceros 9-12% Cr en las turbinas de vapor supercríticas. Adicionalmente, es conocido que la modificación superficial a través de recubrimientos constituidos por compuestos con una gran cantidad de Al en su composición es una alternativa para mejorar las propiedades de oxidación, resistencia a la corrosión y a la erosión en aceros y aleaciones operando a elevadas temperaturas en atmósferas de vapor; esta modificación superficial ha sido utilizada sobre diferentes componentes de las turbinas de vapor [72].

- **Álabes.** Los materiales más utilizados como álabes de turbina son los aceros modificados 12% Cr [2, 71, 73]. Para aplicaciones en turbinas de vapor supercríticas, a temperaturas superiores a 550°C, los aceros 12% Cr han de adicionar mayores elementos de aleación, como ejemplo los aceros del tipo 12Cr-MoVNbWNB [3]. Se utilizan también aceros más aleados, como los 13%Cr [74].

Los fallos más usuales que se producen en los álabes están asociados con la erosión, corrosión bajo tensión, fatiga y corrosión fatiga [71]. Con el fin de minimizar los problemas de corrosión y erosión se pueden utilizar diferentes métodos de endurecimiento superficial en los álabes de aceros 12%Cr [75], mediante tratamientos térmicos con templado de alta frecuencia [71].

- **Rotores.** Los rotores están fabricados generalmente con aceros ferríticos 9-12%Cr [4]. Aceros del tipo 9%CrMoV se utilizan en la fabricación de rotores para turbinas que operen a temperaturas de 630-650°C [76, 77], así como aceros más aleados, del tipo 9.5Cr-MoVNbB [3].
- **Carcasa y estator.** Cuando la temperatura de operación no supere los 600°C, materiales del tipo 9Cr-1Mo pueden ser utilizados en este tipo de componentes de las turbinas de vapor. A temperaturas mayores, los aceros del tipo 9Cr-MoVNbW y 12Cr-MoVNb son los seleccionados para su fabricación [3].

I.1.4. MATERIALES INTERMETÁLICOS.

Los materiales intermetálicos constituyen un tipo de materiales con unas propiedades muy particulares para su uso en aplicaciones estructurales en ambientes corrosivos y a elevadas temperaturas.

En general, sus propiedades más atractivas son una alta resistencia mecánica y ductilidad razonable a la temperatura de operación, resistencia a la oxidación y corrosión, baja densidad y punto de fusión elevado. Pero también, la mayoría de los compuestos intermetálicos presentan fractura frágil y baja ductilidad a temperatura ambiente, siendo un problema en el mecanizado.

Los compuestos intermetálicos son materiales con una estructura ordenada y una composición cercana a la estequiométrica. Los más comúnmente utilizados son los basados en aluminuros y siliciuros, como Ni_3Al , FeAl , TiAl y MoSi_2 , siendo la naturaleza del enlace parcialmente metálico y covalente [78].

Entre sus aplicaciones más destacadas se incluyen las derivadas de usarse como materiales estructurales a elevada temperatura, materiales funcionales debido a sus

propiedades magnéticas, barreras de difusión, o contactos e interconectores en la industria microelectrónica [79].

I.1.4.1. Aluminuros de hierro.

El estudio de los aluminuros de hierro en el campo de los materiales que operan a elevada temperatura comenzó en la década de 1980, cuando se vio que los intermetálicos ricos en hierro Fe_3Al y FeAl , presentaban buena resistencia mecánica operando a temperatura elevada, suscitándose un gran interés en la industria aeroespacial [78].

El desarrollo de los aluminuros de hierro se debe pues a sus buenas propiedades, como resistencia a la corrosión, densidad, resistividad eléctrica, y nula toxicidad, pero también presentan inconvenientes como la baja tenacidad y ductilidad a bajas temperaturas [79], así como fragilización por hidrógeno por reacción con vapor de agua [80] y ausencia de resistencia mecánica a temperaturas donde estos materiales son aún resistentes a la corrosión y soldables (temperaturas mayores de 600°C) [81].

Como los intervalos de fusión de los aluminuros de hierro se encuentran entre $1200\text{-}1400^\circ\text{C}$, podrían ser utilizados como materiales estructurales a temperaturas de hasta 1000°C , pero su resistencia mecánica y a la fluencia en caliente son todavía insuficientes a esas temperaturas [82].

Las aplicaciones más importantes de los aluminuros de hierro provienen de su elevada resistencia a la corrosión a elevadas temperaturas en ambientes agresivos, en los que las aleaciones Fe-Cr-Ni y otras, sufren importantes procesos de degradación. Los aluminuros de hierro son resistentes a la carburización, sulfidación, oxidación y en medios de sales fundidas o aluminio fundido. En la tabla I.II se presentan las aplicaciones más destacadas, junto con la propiedad del material que se requiere en cada caso [83].

Tabla I.II. Principales aplicaciones de los aluminuros de hierro y el requerimiento exigido en cada aplicación [83].

| <i>Aplicación</i> | <i>Requerimiento exigido.</i> |
|---|--|
| • Elementos de calefacción (industria farmacéutica o alimentaria) | Resistencia eléctrica Ausencia de toxicidad |
| • Filtros de gases calientes o metales líquidos | Resistencia a la corrosión |
| • Procesado de vidrio | Resistencia a la oxidación y a la fricción |
| • Cambiadores de calor | Resistencia a la oxidación y a la erosión |
| • Conectores aeronáuticos y aeroespaciales | Alta resistencia mecánica |

Otra aplicación muy importante de los aluminuros de hierro en la corrosión a elevadas temperaturas, se produce tras la obtención de un recubrimiento protector basado en aluminuros de hierro sobre otro tipo de materiales con una pobre resistencia a la oxidación en determinados ambientes agresivos.

En la figura I.7 se expone el diagrama de fases aluminio-hierro [84]. En el rango de 0-54% atómico de aluminio existen cuatro fases, hierro γ , donde la solubilidad del aluminio es mínima (1,3% atómico), hierro α , con una solubilidad en aluminio mayor del 45 %, y las fases FeAl y Fe₃Al. Por otro lado, en la zona rica en aluminio se encuentran cuatro compuestos diferentes, los intermetálicos FeAl₂, Fe₂Al₅ y FeAl₃ y la fase Al.

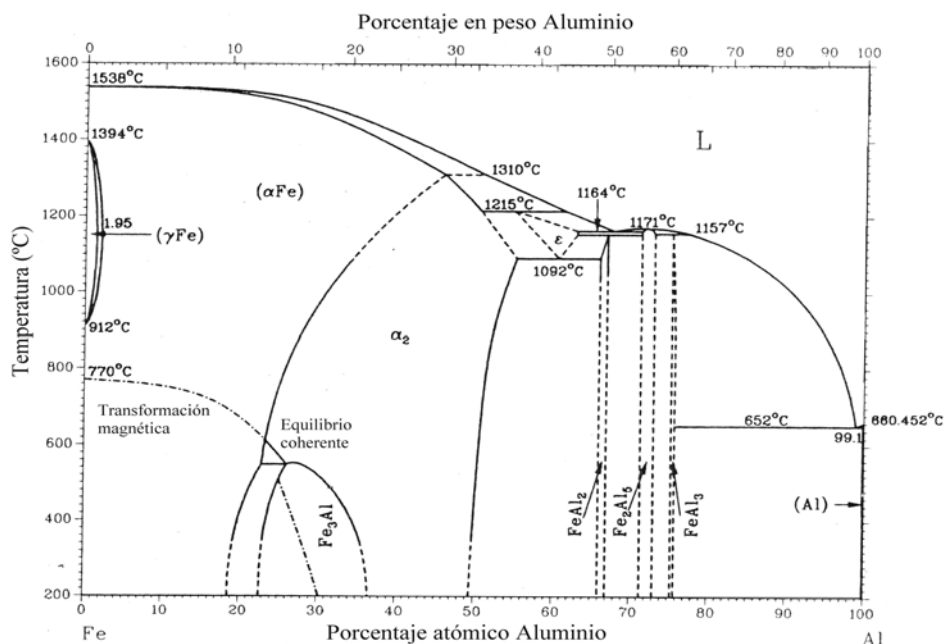


Figura I.7. Diagrama de fases Fe-Al.

Los compuestos intermetálicos más comúnmente utilizados como materiales para altas temperaturas son los ricos en hierro, FeAl y Fe_3Al . En la figura I.8 se muestran las estructuras de los compuestos FeAl y Fe_3Al . Su uso preferente frente a otras fases intermetálicas se basa principalmente en que la fragilidad de los intermetálicos ricos en aluminio es mayor [85, 86].

- **FeAl.** La fase FeAl es una fase ordenada del tipo B2 (estructura tipo ClCs donde los átomos de hierro ocupan las posiciones catiónicas y el aluminio las aniónicas). El rango de estabilidad de esta fase está comprendido entre valores de aluminio de 23-54% atómico aproximadamente, dependiendo de la temperatura. Esta fase proviene de un enriquecimiento en aluminio de la fase ferrítica del hierro, A2, desordenada, que al llegar a una composición atómica en aluminio en torno al 23% se vuelve ordenada.
- **Fe_3Al .** Esta fase es estable a composiciones de aluminio alrededor del 27% atómico y a temperaturas por debajo de 552°C . Presenta una estructura DO_3 ordenada (estructura tipo blenda donde el Fe ocupa las posiciones catiónicas y el Al las aniónicas), se forma por una transición orden-desorden A2/ DO_3 . Esta fase además presenta permeabilidad magnética, siendo un material de aplicaciones potenciales como material magnético [87].

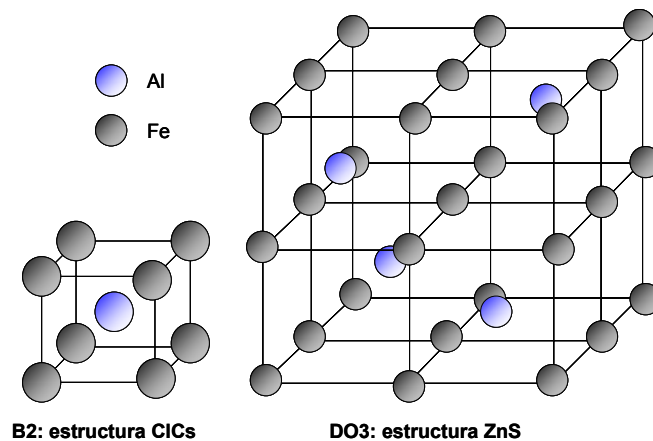


Figura I.8. Estructuras tipo B2 y DO_3 , correspondientes a las fases intermetálicas FeAl y Fe_3Al , respectivamente.

Los aluminuros ricos en hierro, el Fe_2Al y FeAl_3 se forman por reacciones peritéticas, mientras que el intermetálico Fe_2Al_5 es un compuesto con fusión congruente a 1169°C con un rango de estabilidad comprendido entre el 70-73% atómico de aluminio [88, 89]. La estructura del compuesto Fe_2Al_5 pertenece al

sistema ortorrómbico, en la figura I.9 se muestra su estructura cristalina, en ella, los átomos de Fe y el 3 Al tienen ocupación de 1, y los átomos del tipo 1 Al y 2 Al tienen ocupación de 0.32 y 0.24, respectivamente [88].

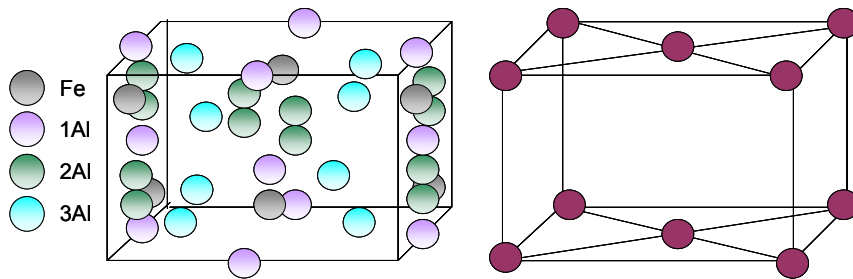


Figura I.9. Estructura (a) y simetría (b) de la fase intermetálica Fe_2Al_5 .

I.1.4.1.1. Resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas de los aluminuros de hierro.

La resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas de los aluminuros de hierro, ya sea utilizado como material masivo o aplicado como un recubrimiento sobre otro material, se basa en la formación de una capa continua y protectora de alúmina cuando el material es expuesto a atmósferas oxidantes [90]. Esta capa de alúmina puede considerarse como una excelente barrera de difusión contra los procesos de oxidación a elevada temperatura [91].

Los intermetálicos hierro-aluminio presentan unos rangos de oxidación menores comparados con otras aleaciones base hierro o materiales que no forman una capa de óxido protector. Por ejemplo, el comportamiento a la oxidación al aire o atmósferas oxidantes a la temperatura de 1000-1100°C del aluminuro Fe_3Al -5% Cr, es comparable a las de otras aleaciones diseñadas para alta temperatura, del tipo FeCrAlY y NiAl, pero, a temperatura mayor, 1200-1300°C el grado de oxidación del aluminuro de hierro es menor [92].

La ventaja que presentan este tipo de materiales es su excelente comportamiento en ambientes en los que se combinen los procesos de oxidación y sulfidación [93], donde la presión parcial de oxígeno es suficiente como para formar la capa protectora de alúmina [94]. Se ha comprobado también que los recubrimientos de aluminuros de hierro actúan como una excelente protección en atmósferas de vapor

a temperaturas elevadas [9, 95]. Por otro lado, esta capa de alúmina también actúa de barrera en la resistencia a la carburización.

Como la resistencia a la corrosión a elevadas temperaturas y diferentes ambientes agresivos es consecuencia de la formación rápida de una capa de alúmina protectora en la superficie del material, por lo tanto es necesario el conocimiento tanto de la formación y el crecimiento de la capa así como de su adherencia y tiempo de vida.

- **Formación de la capa de alúmina.** La formación de una capa de α -alúmina en la superficie de los aluminuros de hierro se produce en ambientes oxidantes siempre que haya una concentración mínima, tanto de aluminio como de oxígeno y una temperatura lo suficientemente elevada. Para este tipo de aleaciones, la concentración mínima requerida de aluminio es en torno al 16-22% atómico a una temperatura de 800°C-900°C aproximadamente [96, 97].

La cantidad de aluminio requerida para la formación de la capa de alúmina- α depende de las condiciones de oxidación, ambiente de trabajo y temperatura, encontrándose que en condiciones de atmósferas vapor y a 650°C, la cantidad de aluminio necesaria para que se mantenga la capa de alúmina es de aproximadamente el 8% [95]. La adición de elementos aleantes pueden hacer aumentar o disminuir estos valores, así como otros factores metalúrgicos, como el tamaño de grano [10].

La cantidad de oxígeno requerida para la formación del óxido protector se representa en la figura I.10 a través de la presión parcial de O_2 [98]. El óxido de aluminio se forma a presiones parciales de oxígeno bajas, menores que las requeridas para la formación de otros óxidos protectores utilizados tradicionalmente, como el óxido de silicio (SiO_2) o la cromia (Cr_2O_3). Se asegura así la formación de la capa de alúmina en ambientes agresivos donde pueda producir la nutruración o sulfidación. La capa de alúmina puede actuar de protección contra los procesos degradativos, ya que se comporta como una barrera al transporte de elementos corrosivos, como el azufre, cloro o álcalis,

haciendo que se retarde el proceso de corrosión cuando el material está expuesto a ambientes oxidantes [99].

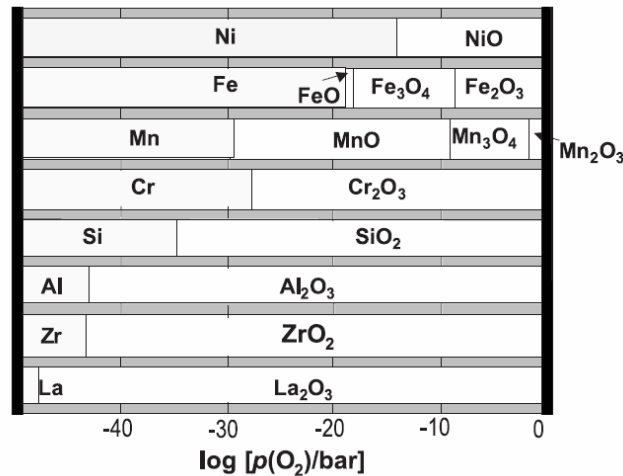
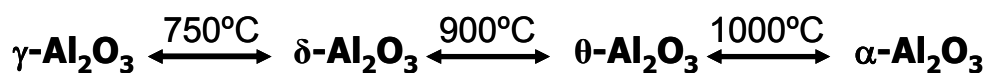


Figura I.10. Estabilidad de diferentes óxidos y elementos en función de la presión parcial de oxígeno.

A temperaturas de oxidación menores de 800-900°C, también se obtienen buenos resultados en la corrosión de los aluminuros de hierro, así, a temperaturas por encima de los 500°C, ya se forma una capa de alúmina; a temperaturas comprendidas entre 600-800°C, la fase que se forma es γ -Al₂O₃, o δ -Al₂O₃, fases que también son consideradas protectoras sobre este tipo de materiales [92], aunque la que aporta una protección mayor es la alúmina- α . Estas formas alotrópicas se forman a una velocidad mayor, teniendo entonces una morfología más porosa, con un mayor volumen. La estabilidad de las diferentes formas alotrópicas de la alúmina en función de la temperatura, en atmósfera de oxígeno, son [99]:



Por el contrario en la oxidación en vapor, se produce la formación de la forma alotrópica alúmina- α a temperaturas menores que en la oxidación en aire, es por ello que los recubrimientos de aluminuros de hierro son unos excelentes candidatos a ser utilizados como elementos protectores en componentes de turbinas de vapor supercríticas de generación de energía operando a temperaturas entorno a 650°C .

- **Mantenimiento de la capa de alúmina.** El tiempo de vida en servicio de los aluminuros de hierro trabajando en ambientes oxidantes a elevadas temperaturas vendrá condicionada al mantenimiento de una capa de alúmina continua y protectora en toda la superficie del material. Si la concentración de aluminio disminuye (porque se consume formando el óxido, por desprendimiento o por formación de compuestos volátiles) puede que no sea lo suficientemente elevada como para que se forme la alúmina, formándose entonces óxidos menos protectores, que hacen que se pueda producir el desprendimiento de la película de alúmina.

Pero la ventaja que presentan los aluminuros de hierro frente a otras aleaciones que formen alúmina en oxidación a elevadas temperaturas es que, debido a su composición, la cantidad de aluminio por debajo de la capa de alúmina es muy elevado.

- **Adherencia de las capas de alúmina.** Un problema a solucionar en los materiales intermetálicos es la pobre adherencia que la capa de alúmina formada tiene sobre el sustrato de aluminuro de hierro, lo que hace que la vida en servicio no sea tan elevada como se hubiera previsto teniendo en cuenta el contenido en aluminio de estos materiales. El desprendimiento de las capas de alúmina en oxidación isotérmica es mayor que el de otras aleaciones formadoras de alúmina [100]. La mejora de este factor crítico pasa por la introducción de pequeñas cantidades de elementos reactivos [101] o sulfuro, defectos interfaciales y endurecimiento de la aleación. El efecto de la introducción de elementos reactivos se estudiará a continuación.

I.1.4.1.2. Efecto de los elementos reactivos en la oxidación a elevada temperatura.

Es conocido, desde la década de 1950, el efecto que pequeñas adiciones de elementos reactivos, elementos con gran avidez por combinarse con el oxígeno o sus óxidos (que a partir de ahora se denominarán con la siglas RE), tienen sobre los fenómenos de oxidación en materiales metálicos capaces de formar capas protectoras de alúmina o cromia [102].

Su efecto beneficioso radica en hacer que estas capas protectoras mejoren ciertas propiedades importantes desde el punto de vista de la oxidación a elevada temperatura, como la adherencia, densidad, grosor, o ausencia de poros. Esta mejora es debida principalmente a:

- Mejora de la adhesión de la capa de óxido y resistencia al desprendimiento de la capa [103, 104].
- Cambio en el mecanismo de crecimiento de las capas de óxidos protectores o inducción de transformaciones de fase [105, 106].
- Reducción del proceso y de la cinética de oxidación [107, 108].
- Cambio en la microestructura y la morfología de la capa de óxido protector que se forma [104, 109].

I.1.4.1.2.1. Teoría de la segregación dinámica.

La teoría de la segregación dinámica se enuncia tras la observación experimental de dos fenómenos que sucedían durante los procesos de oxidación a elevada temperatura en materiales formadores de alúmina o cromia dopados con RE. Por un lado la detección de RE segregados en los límites de grano de la interfase entre las capas de óxidos protectoras y el material [110-112], y por otro la demostración de que los iones de RE no se mantenían estáticos en el sistema óxido-material, difundiendo hacia la parte exterior de la capa de óxido formada durante la oxidación [113, 114].

El proceso químico en que se basa esta teoría implica que los RE adicionados a la aleación (elementos con una gran afinidad por el oxígeno) difunden hacia el exterior, hacia la zona de interfase “capa protectora/fase gas”, como resultado del gradiente de potencial químico de oxígeno existente en el sistema “fase gas/capa protectora/aleación”.

Durante la difusión de los RE hacia el exterior, se produce la segregación de éstos en la interfase capa protectora-aleación, y cuando la cantidad de RE en límite de grano supera una cantidad crítica se producen dos efectos diferentes:

- El primero de ellos implica una menor difusividad de RE con respecto a los cationes de la aleación que compone la capa protectora, pudiendo los RE

inhibir el transporte de cationes hacia el exterior a través de los límites de grano de la película protectora [115], disminuyendo así la constante cinética de oxidación. En este punto, la etapa controlante en la cinética de crecimiento de las capas protectoras de alúmina o cromia pasa a ser el transporte de aniones oxígeno a través de los límites de grano de la capa protectora. Este fenómeno es más acusado en las aleaciones formadoras de cromia que en las de alúmina.

- El segundo efecto implica la reducción de la velocidad de crecimiento de la capa protectora debido a la presencia de iones RE en los límites de grano de las capas protectoras.

En la figura I.11 se esquematiza el fenómeno de la difusión de los aniones de RE a través de los límites de grano de las capas protectoras de alúmina o cromia, llegando a formarse precipitados de óxidos de RE en la superficie de la capa [116] y en el interior [102]. Se produce cuando se supera el valor de la saturación de RE en los límites de grano de la capa protectora, aunque siga existiendo el transporte de éstos hacia la superficie.

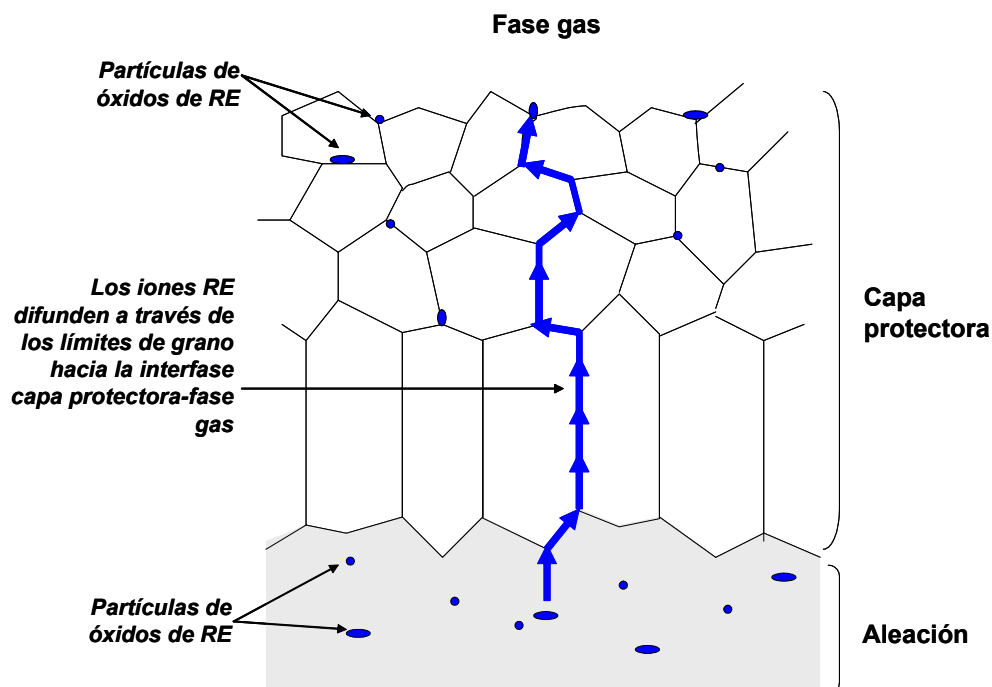


Figura I.11. Esquema de la difusión de los iones de RE durante el proceso de oxidación a elevada temperatura. Teoría de la segregación dinámica.

Debido a que la movilidad y la difusión de los cationes de RE son fundamentales en el mejor comportamiento de las aleaciones durante la oxidación, la temperatura a la que esté expuesta es crucial. Así, a temperaturas inferiores de 900°C el efecto beneficioso de los RE apenas se manifiesta. En el caso de las aleaciones formadoras de alúmina, las capas protectoras que se forman están compuestas por fases de alúmina metaestables, alúmina- θ y alúmina- γ , de pequeño espesor, en las que no se generan tensiones suficientes como para descohesionar o agrietar la capa protectora. Pero a temperaturas superiores a los 900°C, sí se observa el efecto beneficioso del dopado de las aleaciones con RE, como el aumento de la adherencia o la disminución de la velocidad de oxidación. En las aleaciones formadoras de alúmina, la introducción de RE también puede favorecer que se forme la fase alúmina- α , la forma alotrópica de la alúmina más protectora, como sucede con la introducción de itrio en aluminuros de hierro [117].

El efecto de los RE sobre las aleaciones formadoras de alúmina o cromia durante su oxidación a elevada temperatura varía según la naturaleza del RE adicionado como dopante. El tamaño del catión del RE tiene un gran efecto sobre el comportamiento de la aleación a elevadas temperaturas, viéndose mejorado su comportamiento cuando el tamaño del ión es elevado. En la figura I.12 se presenta la ganancia de masa de una aleación Ni-Cr adicionando diferentes RE en una concentración del 0,1% atómico, cuando es oxidada durante un tiempo de 100 horas a 1000°C [118].

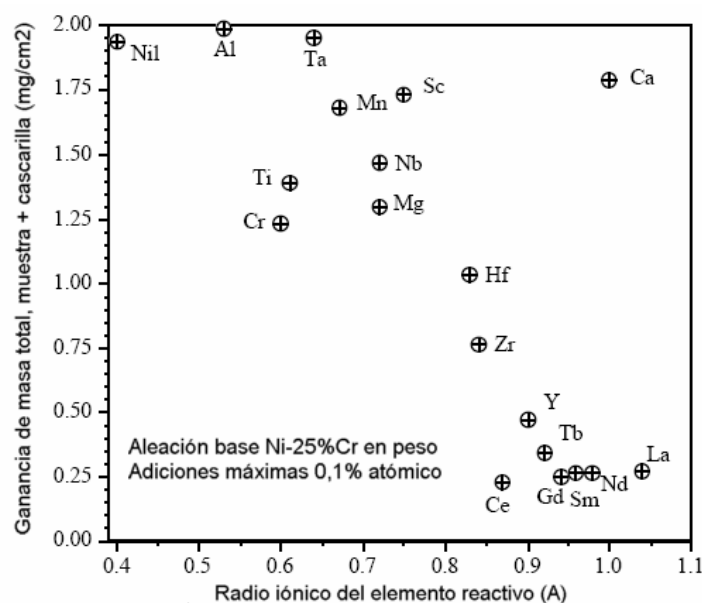


Figura I.12. Diagrama que presente la ganancia de masa de una aleación Ni-Cr adicionando diferentes RE en una concentración del 0.1% atómico cuando es oxidada durante 100 horas a 1000°C.

I.2. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LOS MATERIALES.

TRATAMIENTOS SUPERFICIALES Y DE DEPOSICIÓN

La modificación superficial se puede definir como una serie de procedimientos, destinados a cambiar las propiedades externas de un material. Con ello se consiguen modificar las propiedades externas y de superficie del material, sin que las propiedades de volumen se vean afectadas, ni tampoco la composición química y microestructura del conjunto del material. Según la aplicación específica a la que vaya a estar destinado el material modificado, en su superficie se podrán obtener propiedades adicionales a las de volumen, por ejemplo:

- Mecánicas, como pueden ser resistencia al desgaste, dureza o reducción de la fricción, propiedades muy importantes en herramientas de corte o abrasivos.
- Químicas, en el campo de la protección contra la corrosión electroquímica y a elevada temperatura, propiedades de vital importancia en álabes de turbinas o paredes de reactores nucleares.
- Térmicas, como resistencia al choque térmico, conductividad térmica, pudiéndose utilizar como barreras térmicas en la industria aeronáutica y aeroespacial.
- Ópticas, como reflectancia o interferencias, en aplicaciones en celdas solares o guías de ondas de luz.
- Eléctricas, en campos de semiconductividad o superconductividad, de gran aplicación en la industria electrónica.
- Magnéticas, con la obtención de capas ferromagnéticas y magnéticas en la fabricación de discos de memoria.

En la ingeniería de superficies se engloban diferentes procesos, tanto de tratamientos de superficie y como de deposición. En la figura I.13 se presenta una clasificación de los diferentes tratamientos superficiales y técnicas de deposición más importantes. Se distinguen, por un lado los tratamientos

superficiales y por otro los procesos de modificación superficial. En los primeros, la composición química o la microestructura de la superficie se ve alterada, mientras que los procesos de deposición, llevan asociados la obtención de un recubrimiento o capa delgada sobre el material sustrato.

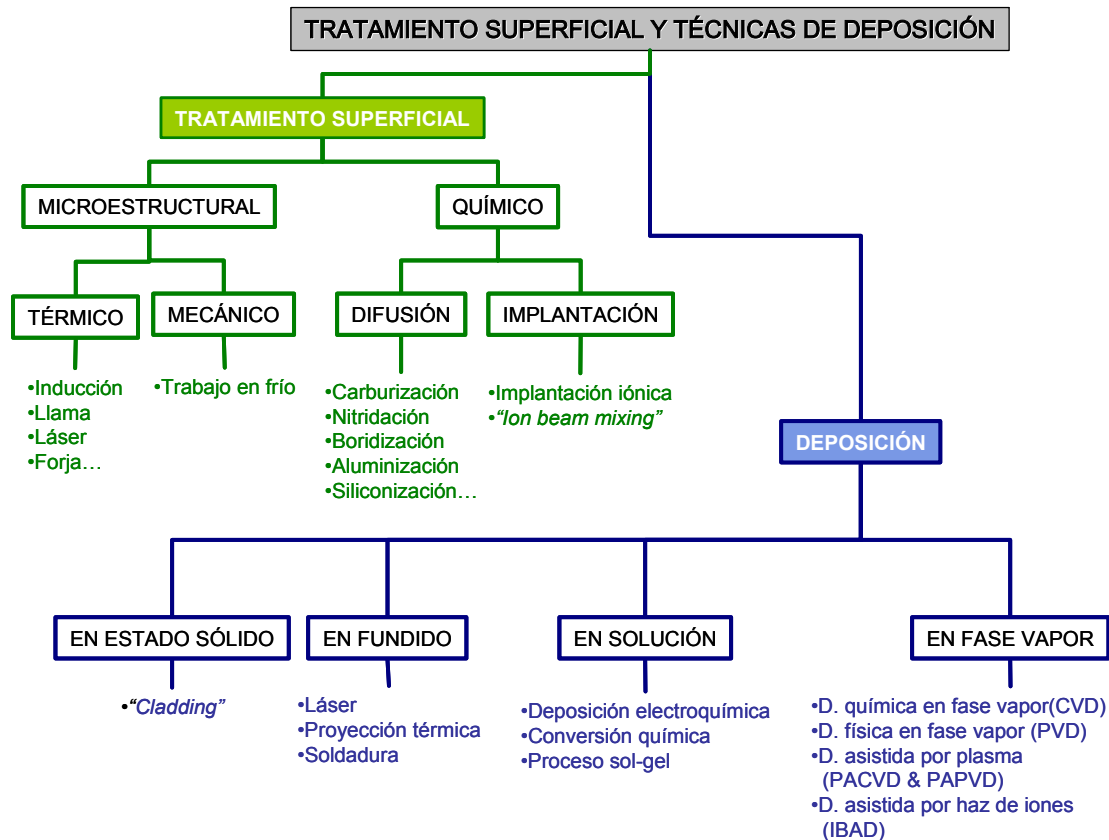


Figura 1.13. Esquema general de las técnicas de deposición y tratamientos superficiales más importantes.

La efectividad del tratamiento superficial o del recubrimiento (la mejora de propiedades específicas) depende muy particularmente del método de modificación superficial empleado, así como del sustrato a modificar o el tipo de tratamiento o material a depositar, ya que todos ellos no se comportan igual, habiendo técnicas específicas para cada sustrato o recubrimiento [119, 120].

La selección de la técnica más adecuada depende de diversos factores, como los requerimientos específicos de funcionamiento del material durante su vida en servicio, la viabilidad económica y tecnológica o la capacidad de adaptación de la capa al sustrato. Por otro lado, los tratamientos superficiales y las técnicas de deposición deben ser compatibles con el material seleccionado como sustrato y

ha de poder conseguirse el recubrimiento del espesor necesario para cada requerimiento.

Centrando el estudio en la modificación superficial a partir de la deposición de capas delgadas o recubrimientos, existen una serie de pautas a tener en cuenta en la elección de la técnica de deposición más adecuada, a parte de criterios económicos, son [121]:

- Naturaleza del material a depositar, composición, estructura, etc. Normalmente los materiales metálicos, óxidos y nitruros, se pueden depositar por técnicas de electrodeposición o PVD, mientras que materiales más complejos serán depositado mediante CVD o por procesos sol-gel.
- Espesor, velocidad de deposición y homogeneidad del recubrimiento. Las técnicas en medio fundido producen depósitos espesos pero heterogéneos, mientras que los procesos en solución producen capas finas.
- Densidad y adherencia del recubrimiento. En procesos en los que el aporte energético es elevado, como la proyección térmica, la densidad y adherencia del recubrimiento suele ser alta.
- Temperatura del sustrato. La estabilidad térmica del sustrato durante el proceso de deposición es fundamental, no debe sufrir modificaciones por efecto de la temperatura. Las técnicas que utilizan una temperatura más elevada son las basadas en fundido y las de CVD.
- Pureza del sustrato y material a depositar, ya que existen técnicas en las que los subproductos de la deposición se pueden incorporar a la capa depositada.

En el diseño de los recubrimientos hay que estudiar exhaustivamente el sistema recubrimiento/sustrato, y analizar separadamente cada una parte, para así optimizar el material que se obtiene. En la figura I.14 se muestra un esquema general del sistema recubrimiento/sustrato. En él se enumeran las propiedades principales que han de tenerse en consideración especial en este tipo de materiales [122].

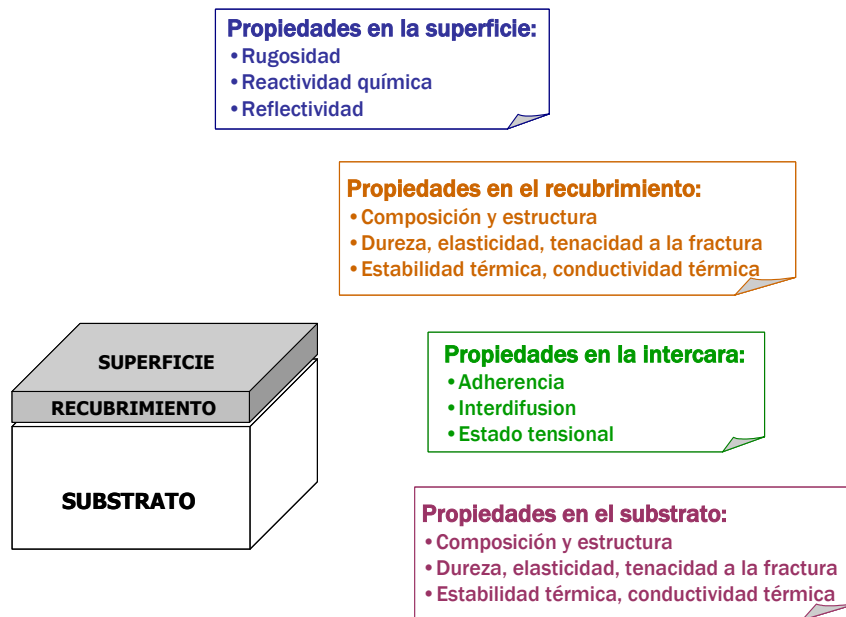


Figura I.14. Esquema general del binomio recubrimiento/substrato mostrando las propiedades a tener en cuenta tanto de la superficie como del recubrimiento y el substrato.

I.2.1. TÉCNICAS DE DEPOSICION BASADAS EN VAPOR.

En los últimos 30 años [121], las técnicas de deposición basadas en vapor han experimentado un gran desarrollo debido a su aplicación en una gran variedad de campos tecnológicos; es más, en un gran número de casos, las técnicas en fase vapor están sustituyendo poco a poco a técnicas denominadas tradicionales, como la inmersión en caliente, utilizadas en el tratamiento de piezas con fines decorativos o con objeto de aumentar la resistencia a la degradación o corrosión.

En general, las técnicas de deposición basadas en vapor, están fundamentadas en la formación de un vapor que contenga los elementos a depositar, con objeto de que el vapor se condense sobre la superficie del substrato formando un depósito sólido en forma de capa delgada. Dependiendo del método utilizado para producir el vapor que originará el recubrimiento (calentamiento, reacción química, plasma, bombardeo con partículas cargadas, etc.), las técnicas de deposición en fase vapor se pueden clasificar en dos grandes grupos:

- **Técnicas físicas** ("*Physical vapor deposition*" o PVD): en ellas, se parte del material sólido que se pretende depositar que ha de ser convertido en vapor mediante calentamiento (evaporación) o bombardeo con partículas

energéticas (iones, electrones, fotones). El vapor obtenido se deposita sobre el sustrato. Dentro de las técnicas PVD caben destacar las de evaporación y pulverización catódica entre las que se distinguen la reactiva y con magnetrón.

Las capas producidas por procesos PVD tienen aplicaciones en campos muy diversos, como la utilización de recubrimientos duros con altas propiedades tribológicas [123, 124], o la obtención de capas delgadas para ser utilizadas en la industria electrónica, óptica y microelectrónica [125, 126], así como recubrimientos protectores contra la corrosión [127, 128].

- **Técnicas químicas** ("*Chemical vapor deposition*" o CVD): se parte directamente de los gases (a veces en forma de líquido que pasa a estado vapor) y mediante una reacción química se origina un producto nuevo, el precursor gaseoso, que es el responsable de la deposición de la capa en el sustrato.

I.2.1.1. Deposición química en fase vapor, CVD.

La deposición química en fase vapor (CVD) se puede definir como una técnica de generación de recubrimientos obtenidos por la reacción de ciertos compuestos químicos en fase vapor (precursores), en la superficie de un sustrato caliente, formando sobre él un depósito sólido [129], o simplemente como un proceso de producir sólidos a partir de gases [130].

La principal ventaja del CVD frente a otros métodos de deposición y obtención de materiales, es la de poder controlar la composición química del material depositado, pudiendo incluso obtener recubrimientos o películas delgadas de materiales compuestos. La técnica presenta otras características interesantes, como la posibilidad de obtener materiales puros, capas uniformes, adherentes y reproducibles.

Las técnicas de CVD son muy versátiles, y a partir de la gran variedad de sistemas químicos que con ella se consiguen alcanzar, la cantidad de materiales depositados

se multiplica, siendo de tan variada naturaleza como compuestos orgánicos o inorgánicos, materiales metálicos y no metálicos, óxidos y también conductores, semiconductores o aislantes. Las aplicaciones del CVD incluyen igualmente un amplio espectro en los campos de obtención de películas delgadas para dispositivos electrónicos y ópticos, recubrimientos y producción de partículas [121, 130].

El fundamento experimental de la técnica CVD consiste en una cámara de reacción en la que se encuentra el sustrato a recubrir, y en ella se introducen los precursores gaseosos. Estos precursores gaseosos, son generados a partir de otros gases o líquidos reactivos. El sustrato, a una temperatura dada, interacciona con los gases precursores, formándose un depósito en su superficie. En la figura I.15 se muestra un esquema general de la técnica CVD.

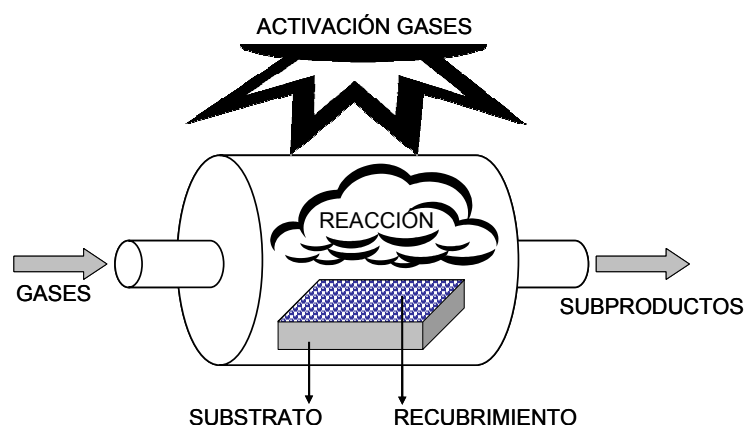


Figura I.15. Esquema general de la técnica CVD.

Las técnicas CVD se pueden dividir atendiendo a diferentes criterios, uno de ellos es la clasificación según el método empleado en la activación de los precursores gaseosos y la superficie del sustrato. Las características y propiedades del depósito pueden variar mucho según sea el método de activación de las moléculas en la reacción CVD [131]. En los procesos CVD la activación de los gases puede llevarse a cabo térmicamente, mediante fotones o con la utilización de un plasma. En la figura I.16 se muestran las diferentes técnicas CVD según este criterio de clasificación.

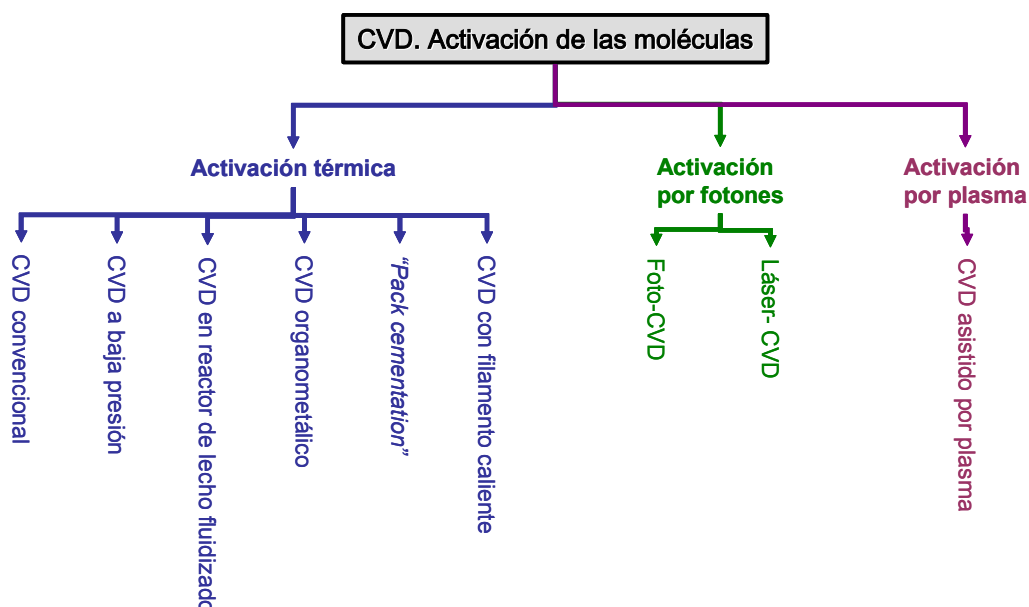


Figura I.16. Clasificación de las técnicas CVD en función de la activación de las moléculas en la reacción CVD.

Activación térmica:

- **CVD convencional** [132-134]. También denominado CVD a presión atmosférica (APCVD), es la técnica más simple en la que se obtienen recubrimientos de espesor considerable, pero a veces con defectos, debido a la alta temperatura y presión de los gases.
- **CVD a baja presión** (LPCVD) [135-137]. Con esta técnica se mejora la CVD convencional, debido a la utilización de un reactor a baja presión, consiguiendo de este modo depósitos más uniformes y de mayor integridad estructural.
- **CVD organometálico** (MOCVD) [138-140]. La elevada volatilidad a temperaturas no muy altas y la fácil descomposición de los precursores organometálicos hacen que la principal característica de esta técnica sea su baja temperatura de operación.
- **CVD con filamento caliente** [141, 142]. En este caso se produce el calentamiento del sustrato mediante un filamento a elevadas temperaturas (2400°C), pudiendo aumentar la cantidad de material depositado.
- **CVD por “Pack cementation”** [143, 144]. Es un proceso de CVD en lecho sólido fijo, y se puede definir como un proceso CVD *in situ* en el que los precursores volátiles son generados al calentar, junto con el sustrato, una

mezcla compuesta por los sólidos a depositar y activadores, a elevadas temperaturas y largo tiempo.

- **CVD en reactor de lecho fluidizado** (CVD-FBR). Es la técnica utilizada durante la presente investigación, y será discutida posteriormente. Su principal ventaja es la menor temperatura de deposición que otras técnicas parecidas, como el *“pack cementation”*.

Activación por plasma.

- **CVD asistida por plasma** (PE-CVD) [145-147]. Se genera un plasma en la cámara de deposición que será el responsable de la deposición a temperaturas generalmente bajas, menores de 300°C. Destacan dos modalidades:
 - ECR-PECVD. Técnica CVD asistido por plasma y resonancia de electrón-ciclotrón.
 - TEOS-PECVD. Técnica CVD asistido por plasma y como reactivo tertaetilortosilicato.

Activación por fotones:

- **Foto-CVD** (PCVD) [148-150]. En esta técnica, la velocidad de deposición se ve incrementada al excitar los precursores gaseosos con radiación UV.
- **CVD asistida por láser** (LE-CVD) [151-153]. En este caso se utiliza el láser con el fin de calentar selectivamente zonas del substrato para así incrementar la velocidad de deposición.

I.2.1.1.1. Fundamentos del proceso CVD.

El análisis teórico de los procesos CVD es fundamental para poder evaluar las condiciones experimentales de cada técnica y también explicar las características de la capa obtenida. El estudio del sistema se ha de llevar a cabo tanto desde el punto de vista cinético como termodinámico, con el fin de predecir las reacciones químicas y los mecanismos de la reacción de CVD, o la composición y estructura del recubrimiento.

I.2.1.1.1.1. Termodinámica de los procesos CVD.

La reacción principal de los procesos de CVD es la responsable de la deposición o no de un determinado elemento o compuesto en la superficie del sustrato, y será denominada **reacción CVD**. En el equilibrio químico, esta reacción está gobernada por criterios termodinámicos, mientras que los procesos controlados por la cinética son los de transporte y la propia velocidad de reacción [154].

Al igual que el resto de reacciones químicas, la reacción CVD tendrá lugar si termodinámicamente es favorable, es decir, si la variación de energía libre de Gibbs entre reactivos y productos es negativa. Con el fin de calcular ese cambio de energía libre de Gibbs, ΔG_r , es necesario conocer las propiedades termodinámicas de cada componente implicado en la reacción, en especial sus energías libres Gibbs de formación, ΔG_f . El incremento de energía libre Gibbs estándar en la reacción se expresa según la ecuación I.1 [155].

$$\Delta G_r^0 = \sum \Delta G_f^0 \text{ productos} - \sum \Delta G_f^0 \text{ reactivos} \quad \text{Eq. I.1}$$

La energía libre de Gibbs de formación no adopta un valor fijo, ya que varía en función de determinados parámetros como el tipo de reactivo, y concentración, o la presión y temperatura de operación. Se relacionan según la ecuación I.2 [156, 157].

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q \quad \text{Eq. I.2}$$

siendo ΔG_r^0 el incremento de energía libre de Gibbs estándar de reacción, y viene expresado según la ecuación I.3:

$$\Delta G_r^0 = \sum_i z_i \cdot \Delta G_{f,i}^0 \quad \text{Eq. I.3}$$

donde

- z_i = coeficiente estequiométrico de las especies "i" en la reacción CVD (negativo para reactivos y positivo para los productos).
- $\Delta G_{f,i}^0$ = energía libre de formación estándar a una temperatura T y presión de una atmósfera.
- R = constante de los gases.

Y Q viene expresado por (Eq.I.4):

$$Q = \prod_i a_i^{z_i} \quad \text{Eq. I.4}$$

Donde

- a_i = actividad de las especies “ i ”. Toma el valor 1 para sólidos puros y $p_i = x_i \cdot P_T$ para gases, siendo:
 - p_i = presión parcial de las especies “ i ”.
 - x_i = fracción molar de las especies “ i ”.
 - P_T = presión total del sistema.

En condiciones de equilibrio químico la variación de energía libre de Gibbs toma el valor cero, pudiendo obtener así el valor de la constante de equilibrio K (Eq. I.5):

$$\Delta G = RT \ln K \quad \text{Eq. I.5}$$

Es en el equilibrio, la condición elegida para el estudio de la composición y la actividad de las especies involucradas en el proceso de deposición, para así poder obtener el valor de los parámetros a partir de los cuales la reacción será favorable.

El análisis termodinámico indica en qué manera evolucionará el sistema y cuáles serán los depósitos más estables a unas condiciones determinadas de temperatura, presión y cantidad de reactantes.

I.2.1.1.1.2. Cinética de los procesos CVD

En los procesos CVD, a parte de las consideraciones termodinámicas, es igualmente importante el conocer en qué medida evolucionan los procesos de generación de los precursores gaseosos y la reacción sobre la superficie del sustrato, tanto desde el punto de vista del transporte de materia (de los precursores gaseosos) hasta la superficie del sustrato, como la propia cinética de la reacción química en la superficie (que originará el recubrimiento).

Las etapas más importantes en las que se puede dividir el proceso CVD son las siguientes [121, 154]:

1. Transporte de átomos a la superficie (que están formando parte de los precursores gaseosos), provenientes del flujo de gases a través de la capa límite.
2. Adsorción de los átomos sobre la superficie del sustrato.
3. Difusión de los átomos a través de la superficie.
4. Reacción sobre la superficie.
5. Desorción de subproductos y transporte hacia el flujo de gases.
6. Difusión a través de las capas de los productos formados en la superficie.

En la figura I.17 se muestra un esquema ilustrando estas etapas del crecimiento de recubrimientos mediante CVD, señalando las etapas de adsorción, difusión, reacción y crecimiento de la película.

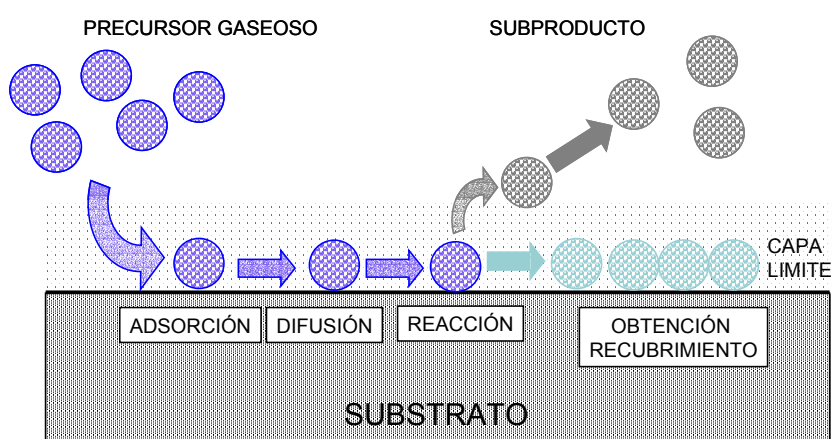


Figura I.17. Secuencia de las etapas fundamentales que tienen lugar en la superficie del sustrato durante el proceso CVD.

1. Transporte de átomos a la superficie.

La deposición se realiza a partir de un gas precursor que reacciona en la superficie para dar un nuevo compuesto que será la capa delgada. Hay que estudiar por lo tanto, el transporte de los precursores gaseosos en el reactor, que está sujeto a las leyes del movimiento de fluidos en contacto con el sustrato y el reactor. Durante el proceso de deposición, el flujo de gases que se mueven en el interior del reactor es complejo, ya que en el fenómeno de transporte de los

gases precursores hacia la superficie del sustrato influyen tanto la dinámica de fluidos como el transporte de materia según la ley de Fick.

Como consecuencia del rozamiento de las capas del fluido con la superficie del sólido, las capas del fluido cercanas a la superficie adquieren una menor velocidad de desplazamiento que el resto. Se forma así la capa límite del fluido en contacto con el sustrato y las paredes del reactor, y tiene unas propiedades diferentes a las del resto del fluido. Es más, en el caso de flujo laminar, la velocidad del gas en la superficie del sustrato es cero, definiéndose la capa límite como la zona en la cual la velocidad del gas decrece hasta ese valor. Por tanto, el transporte de los reactivos hacia el sustrato en el interior del reactor se realiza mediante un fenómeno de difusión a través de la capa límite. En la figura I.18 se ilustra el fenómeno de la capa límite (δ). En ella, las propiedades del fluido varían, la velocidad, presión y temperatura serán diferentes a las del resto del fluido.

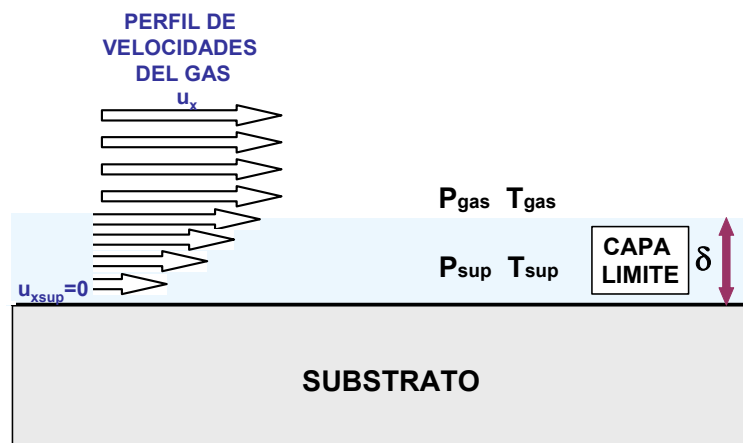


Figura I.18. Movimiento del gas de reacción cerca de la superficie del sustrato con formación de la capa límite.

El espesor de la capa límite es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del número de Reynolds, Re como muestra la ecuación I.6 [158].

$$\delta = \sqrt{\frac{x}{Re}} \quad \text{Eq. I.6}$$

Definiéndose Re como (Eq.I.7):

$$Re = \frac{\rho u_x}{\mu} \quad \text{Eq. I.7}$$

donde

- ρ = densidad del gas.
- μ = viscosidad del gas.

- u_x = componente de la velocidad del gas en la dirección x .

Las moléculas de los precursores gaseosos han de atravesar la capa límite, y en ella la velocidad de transferencia de masa es directamente proporcional a la diferencia de concentración y definiendo la resistencia específica del medio resulta ser inversamente proporcional a ésta [159]. La ecuación I.8 describe así la primera Ley de Fick, $N = D_g \nabla C$, que, aplicado a un sistema de un gradiente principal sobre un eje, e integrada queda:

$$N = \frac{D_g (c_g - c_s)}{\delta} \quad \text{Eq. I.8}$$

siendo D_g el coeficiente de difusión del medio y c_g y c_s las concentraciones en el gas y en la superficie, respectivamente y δ el espesor de la capa límite

Llamando $1/k_g$ a la resistencia específica (Eq. I.9):

$$\frac{\delta}{D_g} = \frac{1}{k_g} \quad \text{Eq. I.9}$$

Sustituyendo en la primera ley de Fick y aplicando la ecuación de gases resulta la velocidad de transferencia de material como (Eq. I.10):

$$N = \frac{C_g - C_s}{1/k_g} = k_g \frac{(p_g - p_s)}{RT} \quad \text{Eq. I.10}$$

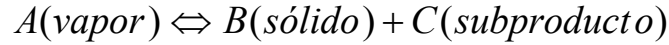
2. Adsorción y difusión del gas en la superficie del sustrato.

Cuando las moléculas del gas precursor llegan al sustrato y son adsorbidas sobre la superficie. Las moléculas adsorbidas en la superficie del material pueden moverse sobre ella mediante procesos de difusión superficial. Tanto la adsorción como la movilidad superficial son fenómenos lentos y activados térmicamente [160].

En general, a temperaturas bajas, la adsorción de moléculas de gas, así como su movilidad sobre la superficie son bajas, y por tanto, constituyen un factor determinante de la velocidad de deposición.

3. Reacción química sobre la intercara.

Suponiendo la reacción química en la superficie del sustrato:



la velocidad de reacción r_{reac} (definido como el número de moléculas reactantes por unidad de tiempo) sigue generalmente una cinética de primer orden, según la ecuación I.11 [161]:

$$r_{\text{reac}} = k \cdot N_{\text{ads}} = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot N_{\text{ads}} \quad \text{Eq. I.11}$$

siendo:

- k = constante cinética de primer orden.
- N_{ads} = número de especies adsorbidas en la superficie.
- k_0 = factor de frecuencia.
- E_a = energía de activación.
- R = constante de gases.
- T = temperatura absoluta del proceso.

4. Desorción y transporte de subproductos.

Tras la reacción química sobre la superficie del sustrato se obtiene el recubrimiento, pero el subproducto generado debe desorberse de la superficie y posteriormente atravesar la capa límite para su incorporación al flujo de gases. La desorción está caracterizada por la velocidad de desorción, teniendo que considerar también la posible readsorción del subproducto en la superficie del sustrato [162]. Si se considera la posterior difusión del producto a través de la capa límite para alcanzar el flujo de gases, esta difusión también se realiza con una cierta velocidad.

Generalmente, en los procesos de CVD las etapas de desorción y transporte a través de la capa límite no suponen una limitación en la velocidad de reacción.

5. Nucleación y crecimiento del recubrimiento.

La velocidad de reacción del proceso CVD también puede estar determinada por la velocidad de nucleación de las partículas que forman el recubrimiento. La formación de núcleos del recubrimiento se verá favorecida en aquellas zonas de la superficie de material donde la formación de enlaces sea más fuerte. A partir de un tamaño de núcleo crítico, se favorece su crecimiento más que la formación de nuevos núcleos, lo que conlleva a su coalescencia con formación del depósito.

6. Cinética total del proceso.

La velocidad total del proceso ha de estar controlada por aquella etapa que se dé con una mayor dificultad. Generalmente, en los procesos CVD, las etapas que se consideran controlantes del proceso son, la reacción en superficie y el transporte de materia externo de los reactantes a través de la capa límite.

El predominio de un factor u otro está afectado por las condiciones del proceso, tales como la presión del reactor, la temperatura, el flujo y proporción de los reactivos, la naturaleza del sustrato, la geometría del sistema, etc.

En la figura I.19 se muestra un esquema de la dependencia de los procesos de transporte de materia a través de la capa límite y de reacción en la superficie del sustrato con la temperatura y la presión [121]. En las curvas existen dos tramos bien diferenciados, debidos al control de la reacción en la superficie (temperaturas bajas) y el transporte de materia a través de la capa límite (temperaturas altas).

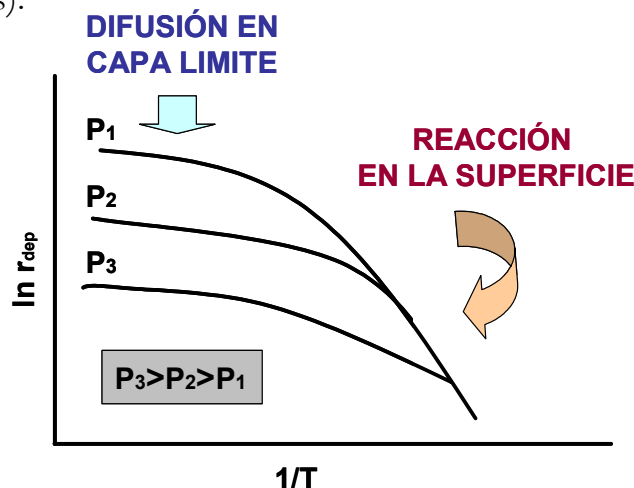


Figura I.19. Diagrama de Arrhenius para la velocidad de reacción en un proceso típico CVD.

La velocidad de reacción en la superficie se ve muy influenciada por la temperatura, aumentando exponencialmente con ella, sin embargo la difusión de reactivos a través de la capa límite, tiene, generalmente una dependencia con la temperatura es lineal. La difusión de reactivos a través de la capa límite se ve afectada por la presión del sistema, al contrario que la reacción química, que a penas se ve influenciada por la variación de la presión, en estas condiciones.

La influencia de la presión queda reflejada en los tramos de la curva que se corresponden con el control de la velocidad del proceso por el transporte de materia a través de la capa límite, siendo la velocidad de difusión menor a medida que la presión aumenta.

I.2.1.2. Obtención de recubrimientos por CVD-FBR.

Las técnicas de CVD convencionales (compuestas por una cámara de reacción caliente donde se produce la deposición), permiten una gran versatilidad de deposiciones químicas y de materiales, así como de formas y dimensiones. Tiene también importantes limitaciones, como puede ser el uso de elevadas temperaturas para conseguir la reacción CVD, o posible agotamiento de reactantes en la deposición, que puede conducir a la obtención de capas delgadas heterogéneas y de espesor variable [163]. Estas limitaciones pueden ser mejoradas mediante la utilización de la **técnica de CVD en reactor de lecho fluidizado**. Mediante esta técnica se obtienen depósitos finos, adherentes y uniformes a temperaturas no superiores a los 600°C [164].

La técnica se basa en el mantenimiento del material a recubrir en el interior de un lecho fluidizado (que contiene el elemento o elementos que formen parte del depósito), que es mantenido por la acción de un gas que contenga los gases reactivos del proceso CVD. Estos gases reaccionan con la parte activa del lecho fluidizado generando los precursores gaseosos del proceso. Como se comentó con anterioridad, los precursores gaseosos son los responsables de la deposición sobre la superficie del sustrato.

I.2.1.2.1. El fenómeno de la fluidización.

Un lecho fijo consiste en una columna formada por partículas sólidas, a través de las cuales pasa un fluido (líquido o gas) y como consecuencia de ello sufre una caída de presión. Si el fluido se mueve a velocidades bajas a través del lecho, no produce movimiento de las partículas, pero al ir incrementando gradualmente la velocidad llega un punto donde las partículas no permanecen estáticas, sino que se levantan y agitan, dicho proceso recibe el nombre de fluidización.

Un lecho fluidizado se define como un lecho de partículas sólidas, finas y homogéneas, que se mantienen suspendidas y en continuo movimiento por la fuerza del empuje del fluido ascendente que atraviesa el lecho [165]. En un lecho fluidizado, las partículas sólidas se comportan como un fluido [166].

El fenómeno de la fluidización se puede estudiar a medida que se incrementa la velocidad del fluido y se pueden distinguir diferentes etapas en el lecho. En la figura I.20 se presenta un esquema que resume las diferentes etapas que experimenta un lecho durante la fluidización.

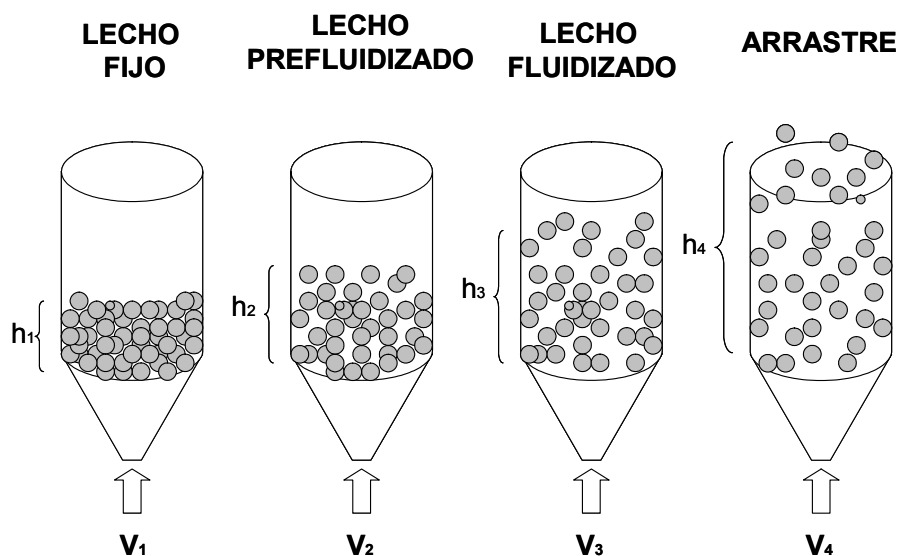


Figura I.20. Formación de un lecho fluidizado a partir de un lecho de partículas fijo. Fases del lecho al aumentar la velocidad del gas.

- **Lecho fijo:** las partículas permiten el paso tortuoso del fluido sin separarse una de otras, esto hace que la altura del lecho se mantenga constante y por tanto la fracción de vacío en el lecho o porosidad, se mantiene constante. En esta etapa el fluido experimenta la mayor caída de presión del proceso.

- **Lecho prefluidizado:** también es conocido como fluidización incipiente, y se trata de un **estado** de transición entre el lecho fijo y el fluidizado. Una de las características que presenta esta etapa es que la velocidad en este punto recibe el nombre de velocidad mínima de fluidización. Al aumentar la velocidad de paso del fluido, la pérdida de presión aumenta porque el rozamiento es mayor. Durante la fase de prefluidización la porosidad del lecho también aumenta, al igual que la fracción de huecos. La velocidad correspondiente a la mínima de fluidización (V_{mf}) la fuerza de arrastre o empuje sobre las partículas del lecho se hace igual al peso de las partículas.
- **Lecho fluidizado:** se produce cuando el movimiento de las partículas se hace más turbulento. Dentro de esta etapa se pueden distinguir dos tipos de fluidización:
 - **Articulada:** se manifiesta en sistemas líquido-sólido, con lechos de partículas finas en los cuales se manifiesta una expansión suave.
 - **Agregativa:** se presenta en sistemas gas-sólido. La mayor parte del fluido circula en burbujas que se rompen en la parte superior dando origen a la formación de aglomerados.
- **Arrastre:** cuando la velocidad del fluido es mayor que la velocidad de arrastre (V_a), se produce la expulsión o arrastre de las partículas fuera del lecho, por lo que deja de existir como tal, mientras que la porosidad tiende a uno.

En la figura I.21 se muestra la variación de la pérdida de carga y de la altura del lecho al aumentar la velocidad del gas, figuras I.21.a y I.21.b respectivamente [165].

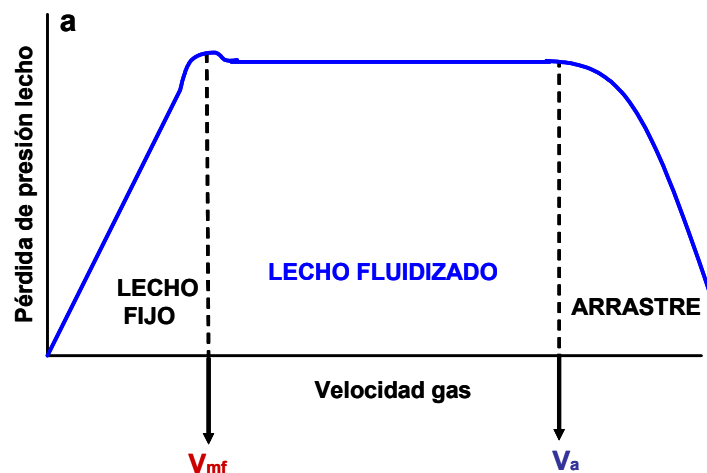


Figura I.21. Formación de un lecho fluidizado a partir de un lecho de partículas fijo. a) Variación pérdida de carga.

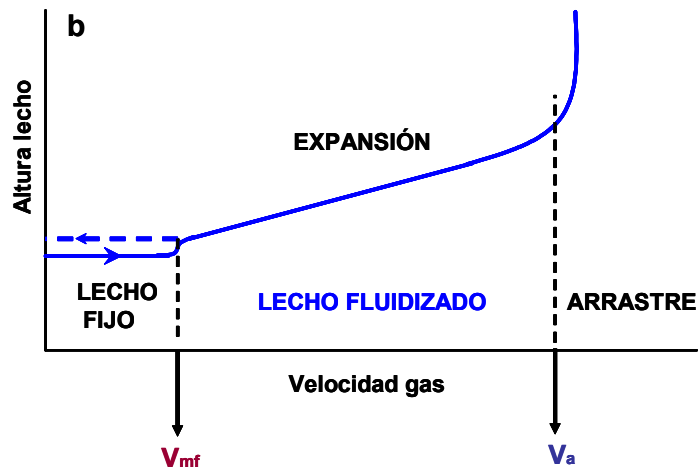


Figura I.21. Formación de un lecho fluidizado a partir de un lecho de partículas fijo. b) Variación de la altura del lecho

I.2.1.2.1.1. Modelo bifásico del lecho fluidizado.

Debido a las características físicas y fluidodinámicas de los lechos fluidizados, es complicado encontrar un modelo sencillo que explique su comportamiento [167]. Durante 1950-1960 se desarrolló un modelo para explicar el comportamiento de los lechos fluidizados. En él se divide el lecho en dos fases diferentes, la fase emulsión o fase densa y la fase burbuja, que se supone libre de sólidos. En los procesos donde se produzca reacción química (en catálisis, generación de precursores gaseosos en CVD-FBR), ésta tiene lugar en la fase burbuja, que reacciona con la fase emulsión, donde se supone que se encuentran todas las partículas.

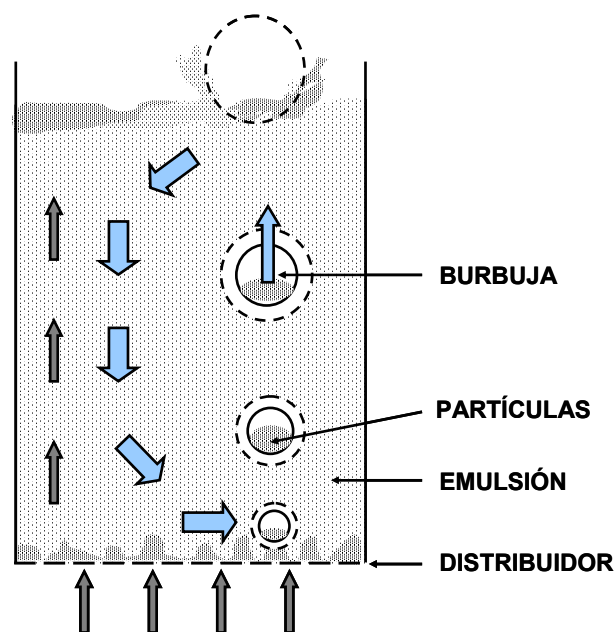


Figura I.22. Modelo bifásico de un lecho fluidizado.

En el movimiento de la fase gas, ésta puede arrastrar porciones de la fase densa en su ascensión por ella, moviéndose así las partículas con el mismo recorrido del gas, permitiendo la mezcla total de partículas a lo largo de toda la altura del lecho. En la figura I.22 se representa esquemáticamente el modelo bifásico de un lecho fluidizado [167], observándose como las partículas sólidas ascienden junto con la fase gas a través del lecho.

I.2.1.2.1.2. Propiedades más destacables de los lechos fluidizados.

Los lechos fluidizados presentan unas propiedades muy ventajosas para ser aplicados en multitud de procesos químicos, catalíticos y metalúrgicos, así como en la técnica de deposición CVD-FBR [168, 169]. Las propiedades más importantes que se han de destacar, entre otras, y que gracias a ellas el proceso CVD-FBR presenta grandes ventajas frente a otras técnicas CVD, son:

- Grado de mezcla elevado: las partículas que componen el lecho fluidizado se mezclan íntimamente entre ellas y con el gas de fluidización, consecuencia del alto grado de turbulencia dentro del lecho, lo que facilita la homogeneidad en la composición y en la temperatura.
- Transferencia de materia y de calor elevados. Es una consecuencia directa del alto grado de mezcla del sólido, proporcionando elevados coeficientes de transferencia de materia entre las partículas y el fluido, y de transferencia de calor entre las partículas y los sólidos en contacto con ellas (la muestra a recubrir en el proceso CVD-FBR). El espesor de la capa límite se reduce drásticamente.

Esta propiedad es fundamental en el avance de la técnica de deposición CVD-FBR, ya que permite reducir la temperatura de operación por debajo de los 600°C.

- Facilidad de operación en continuo, pudiendo regenerar el lecho fluidizado y permitiendo el control automático de las operaciones.

I.2.1.2.2. Evolución de la técnica CVD-FBR.

Las primeras referencias que se han encontrado en el estudio de la deposición en reactores de lecho fluidizado datan de mediados de los años sesenta, en el estudio de la deposición de carbón pirolítico y carburos de silicio mediante lechos fluidizados

[170-173], prolongándose su estudio a lo largo de dos décadas más [174-176] y ampliando el estudio a la deposición de carbón isotrópico [177-179]. Estas estructuras de carbón piriolítico y carburo de silicio se utilizaban como recubrimientos en las celdas de combustible nuclear, que eran irradiadas a elevada temperatura por exposición neutrónica [180].

A mediados de la década de los setenta, se exploran nuevas aplicaciones de esta técnica de deposición, como por ejemplo la obtención de recubrimientos gradados de carburo de zirconio y carbono, también como protección de las celdas de combustible nucleares [181, 182], o recubrimientos de boro con una elevada reactividad [183].

A lo largo de los años ochenta se amplía el rango de utilización de la técnica, hasta ahora empleada para recubrir los sólidos particulados que componían el lecho fluidizado, pudiendo recubrir así tejidos con metal o carbón piriolítico [184], artículos frágiles [185] o piezas de trabajo recubiertas con materiales duros [186]. En estos años se profundiza también en la deposición de silicio policristalino [187-189] y también monocritales de silicio [190].

Es con el inicio de la última década del siglo XX y hasta nuestros días, cuando la técnica completa su más amplio desarrollo, centrándose las investigaciones en el recubrimiento de materiales en forma de piezas. Hay una gran variedad de materiales depositados sobre muy diferentes sustratos, tanto para mejorar las características mecánicas o tribológicas de la superficie, como su resistencia a la oxidación y a las altas temperaturas. A continuación se exponen los más representativos dentro de cada aplicación:

- Mejora de la resistencia a la corrosión a elevada temperatura: para mejorar el comportamiento de diversos materiales metálicos base hierro o base níquel se depositan recubrimientos de aluminio [191], cromo [192, 193], silicio [194, 195], aluminio/silicio [196, 197] o titanio [198].
- Mejora de la resistencia a la corrosión electroquímica, mediante la deposición de silicio, titanio, aluminio o alúmina en materiales como el cobre [199-201] o recubrimientos de cinc sobre acero [202-204].

- Mejora de las propiedades mecánicas superficiales. Al realizar recubrimientos de boro [205, 206], nitrógeno y carburos de nitrógeno [207, 208], se consigue endurecer la superficie, a la par de aumentar su resistencia a la oxidación. Se mejoran también las propiedades mecánicas superficiales con recubrimientos de carburos metálicos, proporcionando una gran mejora en la dureza del material [209, 210].

Recientemente se está introduciendo la técnica CVD-FBR en aplicaciones diferentes, como en la obtención de nanotubos de carbono [211, 212], para aplicarlos en dispositivos electrónicos, transistores de emisión de campo o materiales compuestos.

I.3. RECUBRIMIENTOS BASADOS EN ALUMINUROS DE HIERRO SOBRE ACEROS FERRÍTICOS MARTENSÍTICOS.

En los recubrimientos basados en aluminuros de hierro, la función principal es la de proporcionar al material una resistencia mayor a la corrosión a elevada temperatura.

En el epígrafe primero de esta introducción teórica se han comentado dos tipos de requerimientos que han de tener los materiales que operen a elevadas temperaturas en ambientes oxidantes o incluso más corrosivos.

En los componentes de las turbinas de vapor supercríticas, los materiales a utilizar han de cumplir unas características mecánicas y químicas determinadas:

- Resistencia a la fluencia en caliente. Como se ha explicado, desde el punto de vista de la resistencia mecánica, los aceros ferrítico-martensíticos 9-12% Cr, son unos excelentes candidatos para ser usados en condiciones supercríticas en diferentes componentes de las turbinas de vapor. Sin embargo su resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas, aunque aceptable en algunas aplicaciones como en atmósferas secas, no es lo suficientemente buena en condiciones de vapor.

Durante la oxidación a elevadas temperaturas en atmósferas oxidantes y con vapor de agua en los aceros ferrítico-martensíticos se forma una capa de óxido sobre la superficie basada en óxidos de hierro, óxidos mixtos y espinelas hierro-cromo [213-215], que no se pueden considerar protectoras.

- Dentro de los requerimientos químicos que a todo material que opere a elevada temperatura hay que exigirle es el de la resistencia a la oxidación y degradación en el ambiente en que vaya a estar trabajando. Se ha explicado que los materiales intermetálicos, y entre ellos los aluminuros de hierro, son unos excelentes candidatos a trabajar en ambientes agresivos a altas temperaturas y en atmósferas de vapor, aunque sus propiedades mecánicas no sean las más adecuadas debido a su fragilidad.

Conociendo ahora las características de estos dos tipos de materiales, aceros ferrítico-martensíticos y aluminuros de hierro, resulta muy atractivo el obtener un nuevo material que reúna las excelentes propiedades que presentan ambos materiales por separado, así en los componentes de las turbinas de vapor supercríticas se propone el uso de aceros ferrítico-martensíticos con un recubrimiento basado en aluminuros de hierro. De esta manera, se aprovecharán, por un lado las excelentes propiedades de resistencia mecánica y a la fluencia en caliente de los aceros 9-12% Cr y las de resistencia a la corrosión en vapor de los aluminuros de hierro.

Obteniendo un recubrimiento protector basado en aluminuros de hierro sobre un acero ferrítico-martensítico se mejora enormemente la resistencia a la corrosión a elevada temperatura, manteniendo las buenas propiedades mecánicas y de resistencia a la fluencia en caliente. Queda por tanto diseñado un nuevo material que cumple con los dos requerimientos más importante a exigir a materiales que trabajan a altas temperaturas y en ambientes oxidantes o agresivos. Este material satisface los dos requerimientos de operación principales en componentes de turbinas de vapor supercríticas.

Dado que los aceros ferrítico-martensíticos presentan cromo en su composición, una opción que mejoraría la resistencia a la corrosión a elevadas temperaturas podría ser el enriquecimiento en cromo de la superficie para poder generar una capa de cromia protectora. Pero la obtención de un recubrimiento basado en aluminio y que en contacto con una atmósfera oxidante forma una capa protectora de alúmina, presenta grandes ventajas sobre la posible formación de una capa de cromia:

- A temperaturas superiores a 1000°C o presiones parciales de oxígeno bajas, la cromia no ejerce su carácter protector. Como ya se comentó, las aleaciones formadoras de alúmina si pueden ser usadas en atmósferas deficientes en oxígeno, así por ejemplo, la presión parcial mínima requerida para generar una capa de alúmina es de 10^{-37} , mientras que la obtención de una capa de cromia requiere una presión parcial de oxígeno mayor de 10^{-24} , valores a 1200°C [216].

- La velocidad de oxidación de las aleaciones formadoras de cromia es entre uno y dos órdenes de magnitud mayor que el de las de alúmina [217].
- En condiciones de oxidación en vapor, las aleaciones formadoras de alúmina se comportan mejor que las de cromia, debido a que la alúmina se ve menos afectada por el vapor de agua, ya que apenas forma compuestos volátiles [9].
- Se puede producir la evaporación de la cromia a temperaturas superiores a los 950°C o con la presencia de vapor de agua, con la consiguiente formación de oxihidróxidos [56, 218].

I.3.1. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS BASADOS EN ALUMINUROS DE HIERRO.

La obtención de recubrimientos protectores basados en aluminuros de hierro puede llevarse a cabo mediante diferentes técnicas, desde las más tradicionales como la inmersión de un sustrato metálico en un baño de aluminio fundido, hasta las más sofisticadas, como al arco catódico en la deposición de multicapas de FeAl.

La composición de los recubrimientos depende del método de deposición empleado. Por lo general se obtienen recubrimientos con dos tipos de composiciones, los recubrimientos basados en fases intermetálicas ricas en aluminio, Fe_2Al_5 y FeAl_3 y los que están formados por las fases más ricas en hierro, FeAl y FeAl_3 . Las técnicas de deposición más destacadas se exponen a continuación.

I.3.1.1. Inmersión de un sustrato base hierro en aluminio fundido.

Mediante esta técnica de deposición se pueden obtener recubrimientos basados en aluminuros de hierro sobre diferentes aceros, por inmersión en un baño de aluminio fundido. Por lo tanto, la temperatura de obtención de las capas es elevada, se encuentra entre 700-900°C [84, 219]. Se obtienen recubrimientos compuestos por diferentes intermetálicos Fe-Al, siendo el principal el Fe_2Al_5 y en menor cantidad el FeAl_3 [219-222]. Otros autores incluso admiten la formación de FeAl_2 [223]. Con la utilización de esta técnica, la parte más externa del recubrimiento está formada por aluminio [84, 220, 224].

Este proceso presenta la ventaja de la facilidad, bajo coste y el poder recubrir piezas de formas complejas, teniendo el gran inconveniente de la elevada temperatura de trabajo.

I.3.1.2. Proyección térmica.

En esta técnica el depósito que compone el recubrimiento se realiza a partir de un material que es fundido y proyectado en gotas hacia el sustrato por la activación de un plasma térmico [121]. Las técnicas más comunes de deposición de aluminuros son mediante el uso de antorcha de proyección con combustión a altas presiones o HVOF (“*high-velocity oxy-fuel*”) y mediante “*plasma spray*” [225, 226]. La deposición se realiza al utilizar como material mezclas de aluminio e hierro, obteniendo recubrimientos formados por mezclas de FeAl y Fe₃Al de espesores mayores de 350 micrómetros [226-228] o mezclas de Fe₂Al₅ y FeAl₃ [229].

I.3.1.3. Pulverización catódica.

Esta técnica, más conocida por su anglicismo, *sputtering*, se basa en la obtención del recubrimiento por el bombardeo con iones procedentes de un plasma. Se pueden obtener multicapas de FeAl al depositar secuencialmente hierro y aluminio [230], o recubrimientos de FeAl, obtenidos mediante la pulverización catódica modificada con un campo magnético (“*magnetron-sputtering*”) [231-233], obteniendo recubrimiento de unos 40 micrómetros [231].

I.3.1.4. Deposición por arco catódico.

Es una técnica basada en la evaporación [234], se fundamenta en la descarga en arco de un electrodo inerte y un blanco (el cátodo) del material a evaporar y se consiguen obtener recubrimientos de Fe-Al [90].

I.3.1.5. Deposición por “*electrospark*.”

Se puede definir como un proceso de microsoldadura que utiliza un arco eléctrico pulsado, con el fin de depositar el material del que está compuesto el electrodo en un sustrato metálico [235]. Mediante esta técnica de deposición se consiguen recubrimientos de aluminuros FeAl y Fe₃Al [16, 99, 236].

I.3.1.6. CVD en reactor de pared caliente.

Al utilizar esta técnica de CVD utilizando AlCl_3 y H_2 como precursores gaseosos a 1100°C [237], se consiguen recubrimientos basados fundamentalmente Fe_3Al y FeAl de un espesor de hasta 280 micrómetros [238-240].

I.3.1.7. CVD metalorgánico.

Mediante esta técnica se obtienen recubrimientos de aluminio usando como fuente de aluminio TIBA (triisobutilo de aluminio) en atmósfera de TiCl_4 a una temperatura de 300°C , y posterior tratamiento térmico con el fin de obtener un recubrimiento basado en FeAl [241].

I.3.1.8. CVD por “*pack cementation*”.

Este tipo de proceso termoquímico implica el mantenimiento del sustrato junto con partículas del material del que se componga el recubrimiento y con activadores e inertes [242]. Este proceso requiere activación térmica, siendo la temperatura mínima de trabajo superior a 800°C , lo cual puede degradar las propiedades mecánicas de diferentes materiales [243]. Se consiguen recubrimientos de más de 30 micrómetros, formados por fases Fe_2Al_5 y FeAl_3 [85, 244], o por FeAl y Fe_3Al [91].

Tras el estudio de la composición de la mezcla de partículas que se utiliza para producir el recubrimiento algunos autores han conseguido disminuir la temperatura hasta los $650\text{-}700^\circ\text{C}$ [243-246], o como recientemente se ha publicado, mediante modificación e introducción de nuevos métodos de agitación se han conseguido recubrimientos de más de 40 micrómetros a temperaturas de $560\text{-}600^\circ\text{C}$ [247].

Se pueden realizar también aluminizaciones y cromizaciones en una misma etapa de deposición, necesitando aún más activación térmica, con temperaturas no inferiores a 1000°C [248-250].

I.3.1.9. Deposición por aplicación de “*slurry*” y curado.

Esta técnica consiste en la aplicación, mediante una brocha o pincel, de un “slurry” o lodo de aluminio, seguido de un tratamiento térmico de curado a temperaturas

elevadas, alrededor de 700°C, obteniendo recubrimientos de un espesor aproximado de 50 µm y compuestos principalmente por la fase intermetálica Fe₂Al₅ [95].

I.3.1.10. CVD-FBR.

Es la técnica de deposición en la que está basado el presente estudio. Cabe destacar de nuevo la baja temperatura de deposición que se requiere para conseguir recubrimientos basados en Fe₂Al₅ y FeAl₃ continuos, compactos y adherentes de un espesor de 5-15 micrómetros [197], y la posibilidad de codepositar gran variedad de elementos junto con el aluminio.

II. NOVEDAD Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.

II.1. NOVEDAD DE LA INVESTIGACIÓN.

El objetivo principal que se pretende conseguir con esta investigación es la obtención de recubrimientos que permitan la protección frente a la corrosión en vapor de los materiales que se utilizan en componentes de turbinas de vapor operando en condiciones supercríticas, sin alterar por ello sus propiedades asociadas a la microestructura de estos materiales. La utilización de materiales con recubrimientos protectores permite aumentar la temperatura de operación en las plantas térmicas, por lo tanto la eficiencia térmica del proceso de generación de energía se verá incrementada.

Para la consecución de este objetivo se va a desarrollar un procedimiento experimental que permita la obtención de recubrimientos basados en aluminuros de hierro (pudiendo estar modificados con diferentes RE) sobre aceros ferrítico-martensíticos, los cuales sean capaces de generar una capa de alúmina que proteja a los sustratos de la oxidación en vapor, pero que por ello no se vean alteradas sus propiedades mecánicas.

Tal y como se ha comentado en el apartado de la introducción teórica, en la actualidad existen diversos métodos de obtención de recubrimientos basados en aluminuros de hierro sobre sustratos de acero. En la tabla II.I se muestra tanto la temperatura de operación como las principales fases que se forman.

Tabla II.I. Principales técnicas de obtención de recubrimientos de aluminuros de hierro sobre aceros.

| <i>Técnica</i> | <i>T operación(°C)</i> | <i>Principales fases</i> |
|-------------------------------|------------------------|---|
| Inmersión el aluminio fundido | 700-900 | Fe ₂ Al ₅ /FeAl ₃ |
| Proyección térmica | 1300 | FeAl/Fe ₃ Al Fe ₂ Al ₅ /FeAl ₃ |
| Arco catódico | 200-400 | FeAl |
| "Electrospark" | 750-850 | FeAl/FeAl ₃ |
| CVD pared caliente | 1100 | FeAl/FeAl ₃ |
| CVD metalorgánico | 300 | FeAl |
| CVD "pack cementation" | 800-1000 | FeAl/Fe ₃ Al Fe ₂ Al ₅ /FeAl ₃ |
| "Slurry Al" | 700 | Fe ₂ Al ₅ |

Como se observa, la mayoría de las técnicas utilizan una temperatura de trabajo elevada. Durante el proceso de deposición, estas altas temperaturas pueden inducir cambios microestructurales a los aceros ferrítico-martensíticos. Estos cambios microestructurales afectan a las propiedades mecánicas de los aceros, en concreto a la resistencia a la fluencia en caliente, el cual es un requerimiento fundamental que han de tener los materiales que formen parte de las turbinas de vapor supercríticas.

Por eso, en el recubrimiento de aceros ferrítico-martensíticos, las temperaturas de deposición no han de ser muy elevadas, hay que asegurar la integridad microestructural del material base. Esta característica la aporta la técnica de CVD-FBR, cuya temperatura de trabajo no supera los 550-600°C. A esta temperatura se consiguen recubrimientos homogéneos y de espesor considerable, debido a la gran transferencia de materia y calor que la utilización de un lecho fluidizado le confiere al proceso. Por tanto, la utilización de la técnica de CVD-FBR en la protección de aceros ferrítico-martensíticos a base de aluminuros de hierro es una de las principales novedades que la presente investigación aporta a la línea de investigación de la ingeniería de superficies. Estos aceros recubiertos han de cumplir con los requerimientos tanto mecánicos (resistencia a la fluencia en caliente) como químicos (resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas) que se exigen en materiales que vayan a operar como componentes de turbinas de vapor.

Por otro lado, se ha comentado que la adición de RE a aleaciones como los aluminuros de hierro mejoran sus propiedades de resistencia a la corrosión, principalmente haciendo que la adherencia de la capa de alúmina que se genera al estar en contacto con la atmósfera agresiva sea mayor. Por eso, otro objetivo de la investigación es la obtención de recubrimientos basados en aluminuros de hierro modificados con RE. La obtención de estos recubrimientos han sido ampliamente estudiados, pero el inconveniente que se plantea de nuevo es la elevada temperatura de deposición, ya que los procesos que se han utilizado mayormente implican procesos de “*pack cementation*”, CVD-FBR de alta temperatura (1000°C) o inmersión en aluminio fundido con RE. La utilización de la técnica CVD-FBR a temperaturas inferiores a 600°C, para obtener recubrimientos basados en aluminuros de hierro modificados con RE, es una interesante aportación al actual estado del arte, ya que

de este modo, se puede intentar obtener un recubrimiento modificado con RE sobre un acero ferrítico-martensítico sin que su microestructura se altere.

Finalmente, durante el desarrollo experimental, se han ensayado los recubrimientos en dos experimentos de oxidación en vapor, uno en condiciones de operación de las turbinas de vapor supercríticas, y otro en condiciones aceleradas. Con él se comprueba la protección frente a la corrosión en vapor que un recubrimiento basado en aluminuros de hierro le confiere a los aceros ferrítico-martensíticos.

Por otro lado, la utilización de los programas de simulación Thermo Calc y Dictra son una muy importante aportación a la línea de investigación de la ingeniería de superficies y la de oxidación a elevada temperatura, ya que se consiguen obtener, tanto las condiciones óptimas de la deposición, como predecir las fases constituyentes de los recubrimientos que se van a obtener, o las fases oxidadas que se forman en los procesos de corrosión en vapor.

Queda por tanto encuadrada la presente investigación, que abarca las líneas de investigación de ingeniería de superficies y de corrosión a elevada temperatura. En el esquema de la figura II.1. se resume el fundamento científico a realizar.

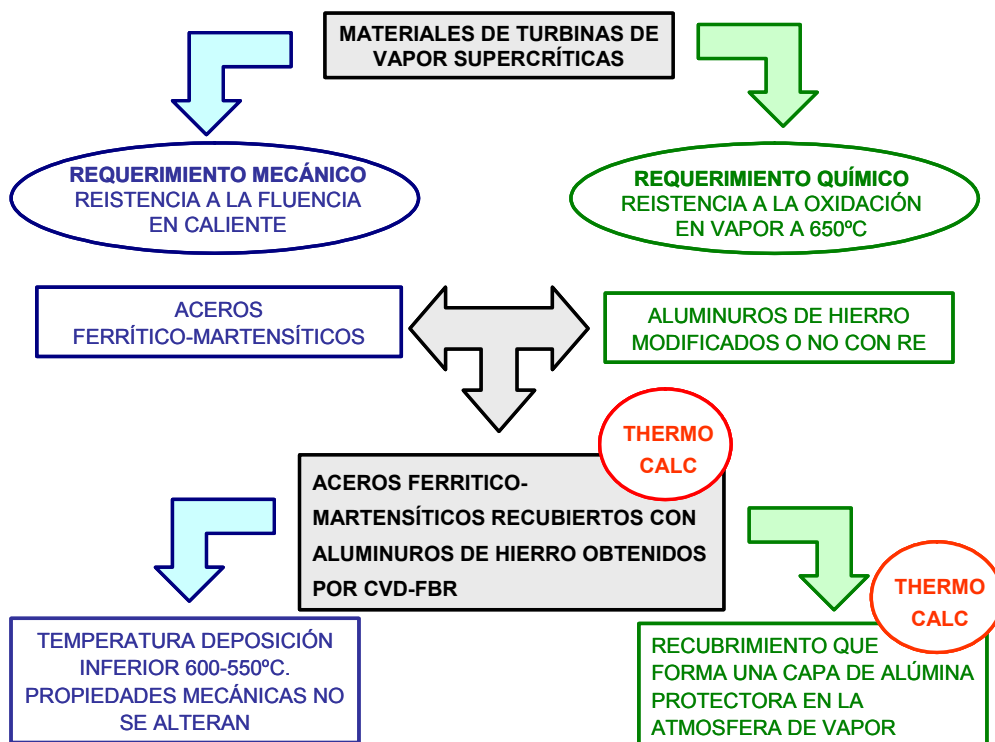


Figura I.1. Esquema general del objetivo de la investigación.

II.2. OBJETIVOS.

- Para la consecución del objetivo general se ha seleccionado la CVD-FBR como técnica para la obtención de los recubrimientos protectores sobre diferentes aceros que se utilizan en componentes de turbinas de vapor, así como en conducciones e intercambiadores de calor en plantas térmicas. Estos aceros son ferrítico-martensíticos, utilizándose en la investigación del tipo 9% Cr los aceros P-91, P-92 y del tipo 12% Cr, el acero HCM12 A. Los recubrimientos depositados sobre estos aceros se basan en aluminuros de hierro modificados o no con diferentes RE como circonio, lantano itrio y cerio, y son obtenidos a temperaturas relativamente bajas en procesos de deposición, inferiores a los 600°C, asegurando la integridad estructural del material base. Adicionalmente se estudia también el comportamiento de otro tipo de sustratos, siendo el acero inoxidable ferrítico AISI 430 el seleccionado, con el objeto de introducir el estudio del proceso de deposición de aluminio en materiales de mayores prestaciones que los ferrítico-martensíticos.

Para la realización de la investigación se proponen cuatro etapas, tres de ellas dedicadas al proceso CVD-FBR y la obtención de recubrimientos, como son la obtención de las condiciones de fluidización, el estudio del proceso de aluminización mediante CVD-FBR, y la obtención de recubrimientos modificados con diferentes RE. La etapa final está dedicada a la evaluación del comportamiento de los recubrimientos frente a la oxidación en vapor.

La primera etapa se centra en la obtención de los parámetros fluidodinámicos más adecuados en el proceso CVD-FBR. Para ello se han de estudiar las condiciones de fluidización de los lechos a utilizar durante el proceso de deposición, en función de la composición, la cantidad y la temperatura.

Una vez ajustadas las condiciones fluidodinámicas del proceso CVD-FBR la segunda etapa de la investigación se centra en conocer la influencia de diferentes

variables en la calidad de los recubrimientos basados en aluminuros de hierro sobre los cuatro substratos. Para ello se han de cumplir diversos objetivos parciales:

- Estudio de las reacciones y atmósfera que se genera durante el proceso de deposición a través de una simulación termodinámica con el paquete informático Thermo Calc.
- Evaluación de la influencia que ejercen las diferentes variables del proceso, como temperatura, tiempo y relación de gases activadores, en la calidad de los recubrimientos obtenidos en los tres aceros fundamentales de la investigación.
- El análisis de estos resultados permite el estudio detallado de las características de los recubrimientos obtenidos, así como la influencia que tiene la utilización de los diferentes substratos, para su posible optimización en diseño.
- Se consigue igualmente estudiar el mecanismo de crecimiento de las capas y su cinética de deposición.

La tercera etapa de la investigación se centra en la obtención de recubrimientos de aluminio modificados con los RE seleccionados, mediante la introducción de pequeñas cantidades de estos RE en el lecho fluidizado. Los objetivos a alcanzar en esta etapa son los siguientes:

- Estudio de la modificación de la atmósfera de reacción con respecto al sistema de aluminización simple, mediante el programa Thermo Calc.
- Análisis de la influencia que diferentes cantidades de RE ejercen en las características de los recubrimientos obtenidos sobre los aceros ferrítico-martensíticos.
- Evaluación del cambio que los diferentes RE provocan en el mecanismo de crecimiento, así como la variación de la cinética de deposición en cada uno de los substratos y RE estudiados.

El objetivo práctico de las tres primeras etapas se resume en el completo conocimiento de las condiciones de operación de la técnica CVD-FBR. De esta manera, se podrán obtener recubrimientos basados en aluminuros de hierro de un

espesor determinado sobre cada sustrato, ajustando, temperatura, tiempo, relación de gases activadores y tipo y cantidad de RE.

La última etapa de la investigación se centra en el análisis de la corrosión en vapor de los recubrimientos que se pueden obtener por la técnica CVD-FBR, ya estén o no modificados con diferentes RE, sobre los aceros ferrítico-martensíticos y el inoxidable ferrítico. Se han evaluado recubrimientos de pequeño espesor a las temperaturas de 650°C, condiciones de operación de las turbinas de vapor supercríticas y a 800°C condiciones aceleradas de oxidación en vapor.

- Con el objetivo de comprobar realmente la protección frente a la corrosión en vapor de los recubrimientos se estudia también el comportamiento frente al vapor de los cuatro sustratos seleccionados.
- Se evalúan recubrimientos con un espesor lo suficientemente fino como para observar el posible fallo del recubrimiento en el tiempo del ensayo y poder estudiar mejor la evolución del sistema recubrimiento-sustrato a lo largo del tiempo de vida en servicio.

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y COMPUTACIONAL.

III.1. ETAPAS DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Dentro de la realización experimental del trabajo se han efectuado etapas muy diferenciadas entre sí. De cada una de ellas se van a extraer una serie resultados que posteriormente van a ser analizados y discutidos. En el esquema de la figura III.1 se resume la secuencia de la experimentación realizada, así como los parámetros más relevantes dentro de cada apartado.

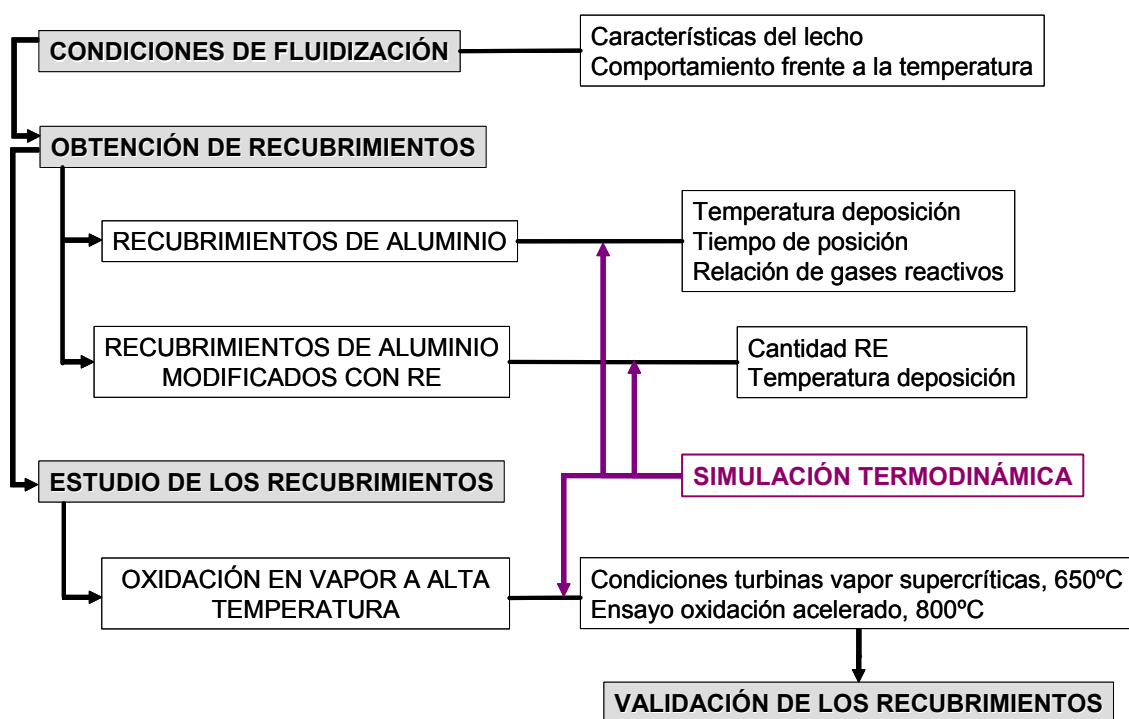


Figura III.1. Esquema general de la experimentación.

Como muestra la figura III.1, las etapas experimentales del trabajo son:

- Optimización de las condiciones de fluidización.

Es conocido que una de las mayores ventajas que presenta la técnica de CVD-FBR, debido a la utilización de un lecho fluidizado, es una mayor transferencia tanto de materia como de energía durante el proceso, tanto de los precursores gaseosos y como del depósito en la superficie del sustrato. Es por lo tanto imprescindible el estudio y optimización de este lecho fluidizado, ya que va a

jugar un papel fundamental en la correcta consecución de los recubrimientos de aluminio.

La experimentación para la optimización de la fluidodinámica dentro del reactor de lecho fluidizado consiste en evaluar la influencia de la forma y tamaño de las partículas constituyentes del lecho fluidizado y la obtención de los parámetros de fluidización introduciendo la variable temperatura.

- Realización de recubrimientos de aluminio.

La parte fundamental de la experimentación se centra en la realización de los recubrimientos de aluminio, ya sean modificados con los diferentes RE o no. El trabajo se ha dividido en dos etapas:

1. Una primera etapa para optimizar las condiciones químicas del proceso CVD-FBR. Se han realizado deposiciones para evaluar la influencia de la temperatura, del tiempo de deposición y de la relación de gases activadores, y así evaluar la influencia sobre los recubrimientos obtenidos.
 2. Una segunda etapa introduciendo elementos reactivos (RE) en el lecho fluidizado. En esta etapa se ha estudiado el efecto que tienen diferentes cantidades de RE como ytrio, lantano, cerio y circonio sobre la calidad de los recubrimientos. También se ha estudiado la influencia de la temperatura con objeto de observar mejor el efecto de la adición de los RE en los recubrimientos.
- Estudio de los recubrimientos de aluminio frente a la oxidación en vapor. Una vez evaluadas las condiciones óptimas de obtención de los recubrimientos de aluminio, tanto los no modificados como los modificados con diferentes RE, es necesario ensayar estos recubrimientos evaluando su resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas. Esta validación se ha llevado a cabo realizando ensayos de oxidación en vapor a la temperatura de trabajo que se pretende alcanzar en las turbinas de vapor, 650°C. También se han realizado ensayos de oxidación en vapor acelerados a una temperatura de oxidación mayor, a 800°C.

Tanto en el estudio de los recubrimientos como en su posterior oxidación, se han realizado simulaciones termodinámicas, con el programa Thermo Calc. Estas simulaciones, aparte de ayudar a la comprensión y discusión de los resultados que se extraen, también son fundamentales para ajustar las condiciones iniciales de trabajo, en el caso del estudio de los recubrimientos de aluminio, tanto sin modificar como modificados con los diferentes RE seleccionados.

III.2. SIMULACIÓN TERMODINÁMICA.

III.2.1. HERRAMIENTAS INFORMÁTICAS DE SIMULACIÓN, BASADAS EN LA MINIMIZACIÓN DE ENERGÍA LIBRE DE GIBBS.

La espontaneidad o no de una reacción viene dada por el valor de la energía libre de Gibbs de reacción a una temperatura determinada y la reacción será favorable cuando la transferencia de energía sea negativa.

Para el cálculo de ese cambio de energía libre, ΔG_r es necesario conocer las propiedades termodinámicas de cada componente implicado en la reacción, a través de su energía libre de Gibbs de formación ΔG_f . Los cambios de ΔG_r y ΔG_f se expresan según las ecuaciones IVb.1 y IVb.2 [155, 251].

$$\Delta G_r = \sum_j \Delta G_{fj} \text{ productos} - \sum_i \Delta G_{fi} \text{ reactivos} \quad \text{Eq. IVb.1}$$

Siendo i, j el número de reactivos y productos implicados en la reacción.

$$\Delta G_f(T) = \Delta H_f^0(298) - T\Delta S^0(298) - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad \text{Eq. IVb.2}$$

Siendo ΔH_f^0 y ΔS^0 la variación de la entalpía y entropía estándar de formación de las especies, respectivamente, y ΔC_p su capacidad calorífica [129].

La mayoría de los códigos computacionales que realizan cálculos y simulaciones termodinámicas se basan en el método de minimización de la energía libre de Gibbs. En el equilibrio, la energía libre de Gibbs viene dada por la ecuación IVb.3:

$$G = \sum_{i=1}^m \left(n_i(g) \Delta G_{fi}^0(g) + RT \ln P + RT \ln \frac{n_i(g)}{N(g)} \right) + \sum_{i=1}^s n_i(s) \Delta G_{fi}^0(s) \quad \text{Eq. IVb.3}$$

Siendo

- m y s el número de especies gaseosas y sólidas del sistema, respectivamente.
- $n_i(g)$ y $n_i(s)$ el número de moles de especies gaseosas y sólidas del sistema, respectivamente.
- $N(g)$ el número total de moles en fases gaseosa.
- $\Delta G_{fi}^0(g)$ y $\Delta G_{fi}^0(s)$ la variación de la energía libre de Gibbs estándar de formación de las especies gaseosas y sólidas, respectivamente.
- R la constante de gases.

El mínimo valor de la energía libre de Gibbs, es aquel para el cual el número de moles de cada especie minimice esta energía, cumpliendo a la vez la ley de acción de masas y manteniendo el número de átomos de cada elemento constante. Para un sistema compuesto por q elementos diferentes, se han de resolver q ecuaciones diferentes del tipo (Eq.IVb.4):

$$b_j = \sum_{i=1}^m a_{ij}(g)n_i(g) + \sum_{i=1}^s a_{ih}(s)n_i(s) \quad j=1, 2, 3, \dots, q \quad \text{Eq. IVb.4}$$

Siendo

- $a_{ij}(g)$ el número de átomos del elemento j por mol en las especies i , sólidas o gaseosas.
- b_i el número de moles del elemento j en la fase gaseosa inicial.

Estos programas presentan una gran versatilidad, y pueden ser aplicados en la simulación de muchos de procesos y reacciones. Son programas que aportan información sobre las especies, fases o funciones de estado en el equilibrio termodinámico, ya que la energía libre de Gibbs que calcula es la mínima del sistema. Algunos de estos programas han sido utilizados en los estudios que a continuación se indican:

- **CHEMSAGE**, en el estudio de la deposición de aluminio en aleaciones de magnesio [252].

- **HSC CHEMISTRY**, en la aluminización del acero inoxidable AISI 304 mediante la técnica CVD en reactor de lecho fluidizado [253].
- **CALPHAD** al estudiar la solidificación unidireccional de aleaciones eutécticas orgánicas [254].
- **GEMINI** en la caracterización de SiO₂ obtenido por CVD a baja presión [255].
- **STAJAN** en el análisis termodinámico de la deposición de molibdeno y compuestos de molibdeno producidos por PECVD [256].
- **SOLGASMIX** en el estudio de recubrimientos de aluminio efectuados por LPCVD [257, 258].
- **THERMO CALC** para estudiar los sistemas binarios Al-Au [259] o Al-Pd [260], entre otros.

Adicionalmente, también existen paquetes informáticos que utilizan métodos *ab initio*, o a partir de primeros principios (sólo asumiendo leyes básicas y bien establecidas, excluyendo tablas de parámetros externos o modelos simplificadores), en lugar de la minimización de la energía de Gibbs del sistema [261], como el programa **GAUSSIAN 94** [262].

III.2.2. SIMULACIÓN TERMODINÁMICA CON THERMO CALC.

En el presente estudio, la simulación termodinámica se ha realizado utilizando el código computacional **THERMO CALC**, el cual posee diferentes módulos a usar, según el cálculo a realizar, ya sea la consulta de bases de datos, el tabulado de propiedades de compuestos o reacciones químicas, el cálculo de diferentes equilibrios, incluso equilibrios heterogéneos y metaestables, diagramas CVD y formación de capas delgadas, cálculos en procesos de oxidación y corrosión, realización de diagramas de fase o el tratamiento de resultados experimentales obtenidos, entre otros.

Es un programa muy versátil, a parte de poder realizar cálculos simultáneos, como por ejemplo simular la solidificación y la microsegregación de aleaciones multicomponente [263]. Por otro lado, las simulaciones que se realizan pueden

ser en estado gaseoso, en fases sólidas o en medios líquidos y acuosos, como por ejemplo en aplicaciones de corrosión electroquímica, hidrometalurgia o geoquímica.

El gran potencial de Thermo Calc reside en sus extensas y detalladas bases de datos, de compuestos y soluciones, sales fundidas y escorias, materiales nucleares, semiconductores, geoquímicas, de mezclas gaseosas y compuestos acuosos y de una gran variedad de aleaciones, como las bases de datos específicas para varios tipos de aceros, aleaciones bases níquel, titanio, aluminio, circonio o magnesio. Estas bases de datos están producidas por expertos en evaluación de datos experimentales.

La utilización de estas bases de datos permiten realizar cálculos complejos, en diferentes sistemas termodinámicos y en campos tan variados como la química, metalurgia, geoquímica, ciencia e ingeniería de materiales o la ingeniería electrónica [264].

Thermo Calc dispone de diversas versiones del programa de simulación termodinámica, la versión clásica y la versión para el sistema operativo Windows, así como otros programas de simulación, como DICTRA, que es una herramienta para la simulación de los procesos de difusión, pudiendo así controlar las transformaciones en aleaciones multicomponente, o TC-INTERFAS, el cual permite simular como Thermo Calc, pero regiones de interfase, para ello se basa de modelos más sofisticados para calcular el equilibrio termodinámico que la versión de Thermo Calc.

El desarrollo de estos paquetes informáticos ha conseguido que, si bien todos ellos realizan cálculos de sistemas en el equilibrio termodinámico, permiten la extrapolación de los resultados a regiones de no equilibrio, salvo en procesos muy alejados del equilibrio, donde la cinética del proceso es el término que controla el proceso, por ejemplo la nucleación y el crecimiento o la difusión [265].

III.2.2.1. Thermo Calc utilizado en la investigación.

En la presente investigación se han utilizado dos programas de Thermo Calc, el programa “*Thermo Calc Classic*” en la versión *Q.*, utilizando las bases de datos SSUB3 y SSOL2 y el programa de difusión *Dictra*, con la base de datos MOB2.

III.2.2.1.1. Thermo Calc Classic, versión Q.

Como se ha comentado, es un programa para realizar cálculos termodinámicos en sistemas multicomponente, el cual incorpora unas bases de datos muy detalladas, para diversos materiales y aplicaciones. En la presente investigación se va a utilizar este programa con dos objetivos concretos:

- El primer objetivo se centra en el estudio de la atmósfera de reacción en el proceso CVD-FBR, bien cuando se estudie la deposición simple de aluminio, o bien cuando se introduzcan los diferentes RE en el lecho reactivo. De este estudio, se van a poder obtener las condiciones de partida para la obtención de los recubrimientos, así como el conocimiento de la atmósfera de reacción, y las reacciones más importantes que allí se produzcan, tanto de generación de los precursores gaseosos, como de su evolución hacia la obtención del recubrimiento.
- Por otro lado, se va a utilizar la simulación termodinámica para explicar y discutir los resultados que se vayan extrayendo de la investigación, en el apartado de la obtención de los recubrimientos de aluminio y en el posterior de oxidación en vapor, donde el conocimiento de la estabilidad de las fases en determinadas condiciones puede ayudar a explicar los resultados obtenidos experimentalmente.

En esta investigación se han realizado los cálculos utilizando dos bases de datos, SSOL2 y SSUB3.

- **SSUB3.** Es una base de datos de sustancias. La ha producido el SGTE (grupo europeo de datos termodinámicos), y contiene datos termoquímicos de más de 5000 compuestos condensados o especies gaseosas. Ha sido desarrollada basándose en diferentes fuentes de información, como TCRAS,

JANAF, Kubaschewski, Barin y Knacke. Para cada compuesto la base de datos incluía los siguientes datos termodinámicos:

- Entalpía de formación a 298,15 K, relativa a los elementos puros.
 - Entropía calculada a la temperatura de 298,15.
 - La dependencia con la temperatura de la capacidad calorífica a presión constante desde 298,15 K hasta la temperatura del estado gaseoso.
- **SSOL2.** Es una base de datos de soluciones. También ha sido desarrollada por el SGTE, y es una de las más importantes bases de datos para soluciones multicomponente no ideales, entre 78 elementos de la tabla periódica, metales y no metales. Es compatible con la base de datos SSUB3. Esta base de datos dispone de los datos termodinámicos de una gran variedad de soluciones binarias, ternarias y subsistemas de mayor orden, así como de soluciones multicomponente en diferentes fases y los datos referentes a las fases intermetálicas más importantes.

III.2.2.1.2.Dictra.

El programa de simulación de la difusión Dictra ha sido utilizado únicamente como fuente en la obtención de datos correspondientes a coeficientes de difusión, necesarios para la interpretación de diversos resultados obtenidos tras los ensayos de oxidación en vapor. Se ha utilizado la base de datos MOB2.

- **MOB2.** Está desarrollada para el hierro y aceros, aunque también puede ser utilizada en otros sistemas. Es una base de datos cinética, ya que contiene valores de movilidad y coeficientes de difusión. Estos valores de movilidad son presentados de tal manera que, mediante la simulación, se puedan evaluar procesos controlados por la difusión. Contiene los datos de autodifusión en muchas soluciones, así como de la difusión de impurezas en una gran variedad de sistemas binarios, ternarios y cuaternarios.

III.3. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE FLUIDIZACIÓN.

Las condiciones óptimas de fluidización fueron obtenidas experimentalmente, para que las partículas de sólido que conforman el lecho en el interior del reactor se comporten, debido a la acción del paso de un gas a su través, como un fluido. Se obtuvo la curva característica que indica el intervalo de trabajo en caudales desde la fluidización mínima hasta el inicio del arrastre

El estudio se centra en obtener, primeramente el lecho inerte adecuado a las diferentes imposiciones del proceso: tamaño y geometría del reactor, caudales máximos de gas o tamaño y forma de las partículas de sólido reactivo. Del lecho inerte se estudian las condiciones mínimas de fluidización para diferentes tamaños de partícula, diferentes tamaños de lecho y diferentes temperaturas de lecho.

La experimentación se realizó utilizando un montaje como el que se expone en el esquema de la figura III.2.

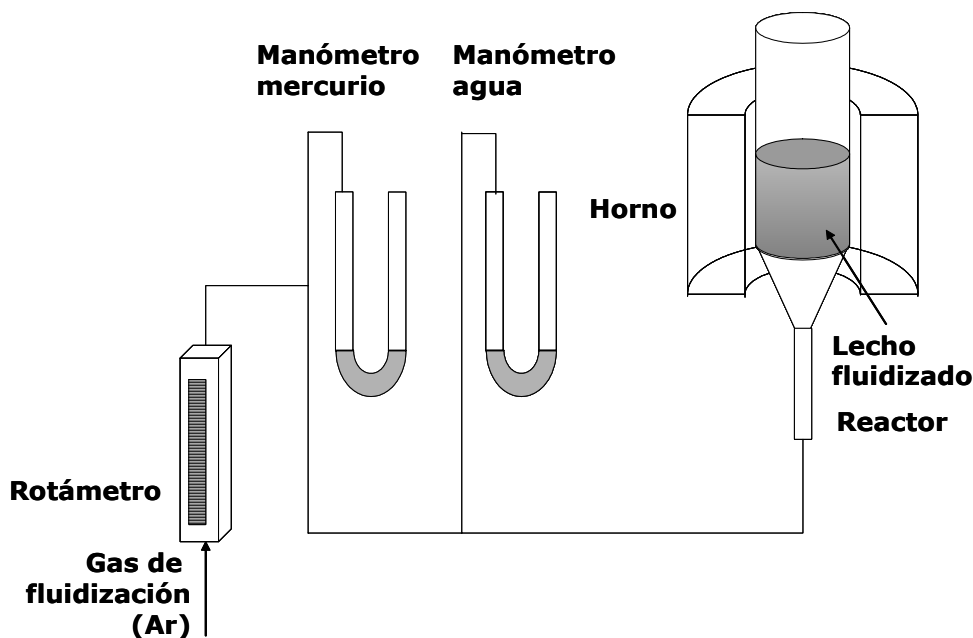


Figura III.2. Esquema del montaje utilizado para evaluar las características del lecho fluidizado que se utilizará durante las deposiciones por CVD-FBR.

Consta de un reactor de cuarzo, análogo al que es utilizado posteriormente para la obtención de los recubrimientos de aluminio, y para la distribución de gases lleva

incorporada una placa porosa en su parte inferior. En el interior del reactor se aloja el lecho a fluidizar y un termopar para el control de la temperatura, en el interior del lecho. La entrada del gas al reactor se realiza por la parte inferior de éste, evacuando por la parte superior, que se encuentra abierta a la atmósfera. El gas de fluidización es argón, y es el utilizado durante los ensayos de aluminización por CVD-FBR, ya que su densidad y viscosidad son de gran influencia en los parámetros fluidodinámicos a estudiar.

Se colocaron dos manómetros con el fin de evaluar la sobrepresión en el sistema. Un manómetro de mercurio colocado después del rotámetro (medidor de caudal de gas), permite medir la presión total del sistema y un segundo manómetro de agua, colocado antes de la entrada del gas al reactor, que mide la sobrepresión ejercida solamente por la placa distribuidora de gas y por el lecho.

En la zona del reactor donde se aloja el lecho fluidizado, se acopla un horno vertical de resistencia, para calentar el lecho fluidizado.

III.3.1. CONDICIONES EXPERIMENTALES.

La experimentación se puede dividir en:

- Estudio del tamaño y naturaleza del lecho inerte óptimo.
- Estudio de la influencia de la adición de partículas de aluminio.
- Estudio de la influencia de la temperatura del lecho.

En todos los casos la metodología experimental y toma de medidas es análoga, por eso, a continuación se exponen las condiciones experimentales y, posteriormente se explicará el procedimiento seguido.

III.3.1.1. Estudio del tamaño de lecho inerte óptimo.

Los materiales seleccionados como lecho inerte fueron vidrio de sílice en forma de microesferas, suministrado por Potters-Ballotini y partículas de alúmina, suministradas por Alodur, ambas de diámetro conocido. Se realizaron ensayos con

lechos inertes de diferentes cantidades de micro bolas de vidrio y partículas de alúmina.

En todos los casos el tamaño de las microesferas de vidrio fue de 100-250 μm , de forma esférica. Por otro lado, las partículas de alúmina fueron de 100-250 μm . El tamaño de los lechos osciló entre 40 y 100 g. Estos primeros ensayos fueron realizados a temperatura ambiente y presión atmosférica.

III.3.1.2. Estudio de la influencia de la adición de partículas de aluminio.

Se estudió la influencia de la introducción de partículas de aluminio sobre la estabilidad del lecho fluidizado, dado que es imprescindible su adición durante los posteriores experimentos de deposición de aluminio. Las partículas de aluminio tienen un tamaño máximo de 400 μm , pero con una morfología amorfa y una dispersión de tamaños apreciable. Se estudiaron los lechos compuestos únicamente por partículas de aluminio y otros compuestos por mezclas de microesferas de vidrio-aluminio y alúmina-aluminio, todos ellos estudiados a temperatura y presión atmosférica.

III.3.1.3. Estudio de la influencia de la temperatura del lecho.

Se llevó a cabo el estudio de la temperatura sobre el comportamiento del lecho fluidizado. Para ello se efectuaron ensayos con tamaños de lecho inerte ya seleccionados, pero variando la temperatura, entre 300 y 550°C.

III.3.2. PROCEDIMIENTO.

El procedimiento experimental se basa en la medida de la presión ejercida en el sistema total (mediante el manómetro de mercurio) y la presión ejercida sobre la placa distribuidora y el lecho fluidizado (con ayuda del manómetro de agua). Se tomaron medidas, primeramente sin paso de gas y posteriormente aumentando el caudal de argón de manera controlada con el controlador de flujo de gas. Una vez realizados los ensayos, y obtenidos los datos de presión en unidades de centímetros de mercurio o de agua, se realizó un tratamiento de los resultados experimentales

con el objetivo de poder obtener las curvas correspondientes al comportamiento fluidodinámico de los lechos y los parámetros fundamentales.

III.4. MATERIALES BASE DE TRABAJO, SUBSTRATOS.

Los substratos principales que se van a utilizar en la experimentación son aceros ferrítico-martensíticos, que como se comentó en el apartado correspondiente a la introducción teórica se utilizan en diferentes componentes de las turbinas de vapor, como álabes y rotores. Se utilizan también en otros componentes de las plantas de generación de energía, como conducciones o intercambiadores de calor. Se seleccionaron tres tipos de aceros ferrítico-martensíticos para realizar sobre ellos las deposiciones de aluminio.

- **P-91** (ASME estándar A335) [266]. Es un acero 9% Cr desarrollado inicialmente por la compañía japonesa “Nipon Steel Corporation”. Su estructura se compone por placas de martensita con una dispersión de carburos $M_{23}C_6$ precipitados durante el templeado. Estos precipitados se encuentran tanto en los límites de grano como en la matriz. También precipitan otro tipo de compuestos, como los carbonitruros de niobio, $Nb(C,N)$ y nitruros, como los de vanadio, VN. Los compuestos de niobio y vanadio son beneficiosos para mejorar la resistencia a la fluencia en caliente (*creep*) [267-269].
- **P-92** (ASME estándar A213 o A335). Este acero también es del tipo 9% Cr, y con una microestructura martensítica similar al P-91, donde también aparecen los precipitados descritos en el caso del acero P-91. También ha sido desarrollado por la compañía japonesa “Nipon Steel Corporation”, bajo la designación NF616 [270], pero es suministrado además por compañías europeas, como la Vallourec-Manessman [271, 272]. La principal diferencia de este substrato con el acero P-91 es la sustitución de parte del molibdeno introducido como elemento aleante por el elemento wolframio [12], el cual precipita en forma de fases Laves en la matriz a elevadas temperaturas [271]. La introducción del wolframio hace que el comportamiento mecánico a elevadas temperaturas se vea mejorado con respecto al P-91, ya que la

resistencia a la fluencia en caliente se ve incrementada. Pero este cambio en los elementos de aleación provoca una mayor degradación del material durante su vida en servicio, como consecuencia de procesos de oxidación en presencia de vapor de agua a elevadas temperaturas.

- **HCM12A** (ASME P-122). Este acero ferrítico-martensítico pertenece al tipo de los denominados 12% Cr, ya que contiene entre 10-12% de cromo. Presenta una estructura bifásica compuesta por martensita y alrededor de un 30% de ferrita [273, 274]. Precipitan también los carburos de cromo, el carbonitruro de niobio y el nitruro de vanadio. Al incorporar un 2% en peso de wolframio, éste precipita también como fases Laves a elevadas temperaturas. Ha sido desarrollado por las compañías japonesas “Sumitomo Metal Industries” y “Mitsubishi Heavy Industries” [273]. El objetivo de su uso es el de aumentar la resistencia a la corrosión a elevada temperatura más que otros aceros utilizados en el mismo campo de aplicación, como P-91 o P-92, debido a la mayor cantidad de cromo como elemento aleante. Este aumento del cromo, si bien hace que la resistencia a la corrosión a elevadas temperaturas se vea mejorada, la resistencia a la fluencia en caliente resulta ser inferior a la que puedan presentar los aceros con 9% Cr.

Adicionalmente se utilizó el acero inoxidable ferrítico **AISI 430**, con el propósito de analizar un acero con mayor contenido en cromo y estudiar diferentes aspectos:

- El primero de ellos radica en poder evaluar de manera más concreta el efecto de la microestructura y los elementos aleantes en los recubrimientos obtenidos sobre los aceros ferrítico-martensíticos.
- En segundo lugar la incorporación en la investigación de un acero con mayor contenido en cromo, con mayor resistencia a la corrosión a altas temperaturas que los ferrítico-martensíticos permite ampliar el campo de aplicación a los recubrimientos basados en aluminuros de hierro depositados mediante la técnica CVD-FBR, ya que la temperatura de operación de estos aceros es mayor, entre 760-816°C [275].

En la tabla III.I se recogen las composiciones en % peso de estos aceros que se utilizarán como sustratos de las deposiciones de aluminio.

Tabla III.I. Composición en peso de los aceros utilizados en la investigación.

| | <i>Fe</i> | <i>Cr</i> | <i>V</i> | <i>Ni</i> | <i>Mo</i> | <i>Mn</i> | <i>Si</i> | <i>Cu</i> | <i>W</i> | <i>C</i> | <i>Otros</i> |
|----------------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|------------------------|
| HCM12A | Aj. | 12,5 | 0,21 | 0,34 | 0,36 | 0,54 | 0,25 | 0,85 | 1,90 | 0,08 | |
| P-91 | Aj. | 9,20 | 0,22 | 0,38 | 0,90 | 0,50 | 0,40 | x | x | 0,09 | Al, N, Nb, <0,4% |
| P-92 | Aj. | 9,07 | 0,20 | 0,06 | 0,46 | 0,47 | 0,02 | x | 1,78 | 0,10 | |
| AISI430 | Aj. | 16,2 | x | 0,18 | 0,01 | 0,20 | 0,40 | 0,03 | x | 0,07 | Sn,C,N,S <0,2% |

III.5.ENSAYOS DE CVD-FBR.

La obtención de los recubrimientos de aluminio se realizó siguiendo siempre la misma metodología, tanto en los experimentos realizados para evaluar la relación de gases reactivos más adecuada, el estudio del tiempo y la temperatura de ensayo como en la introducción de los diferentes RE en el lecho fluidizado. En la figura III.3 se muestra un esquema básico del montaje del dispositivo CVD-FBR. La muestra se introduce suspendida en el reactor dentro del lecho fluidizado.

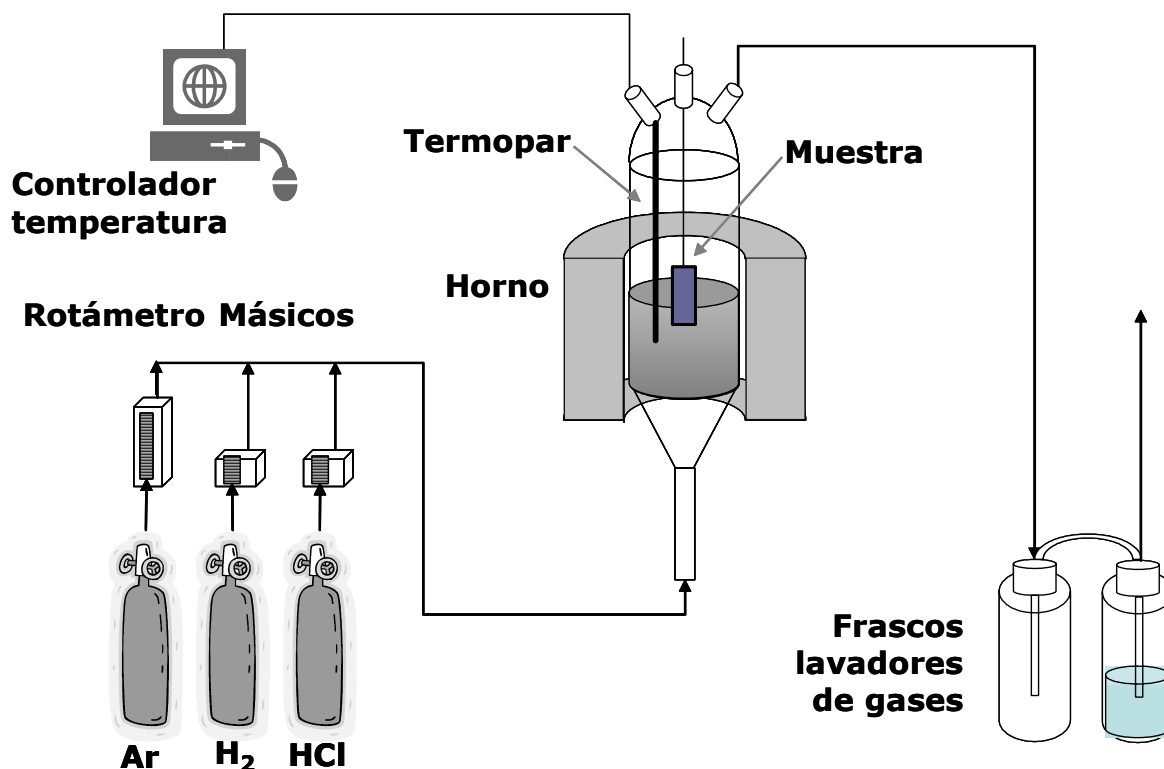


Figura III.3. Esquema general del montaje de la técnica de CVD-FBR.

Los gases están contenidos en balas perfectamente aireadas dentro de un sistema de extracción, y su salida está controlada por controladores de flujo. Tanto los gases reactivos como el de fluidización fueron suministrados por PraxAir. El gas de fluidización se controla por medio de una válvula en función de la indicación de un rotámetro y los gases reactivos H_2 y HCl por controladores de flujo másicos. Los controladores de flujo másicos permiten el mantenimiento de los caudales másicos con una gran precisión y sin apenas sufrir oscilaciones.

La introducción de los gases se realiza por la parte inferior del reactor, habiéndose colocado en las conducciones válvulas antirretorno, con objeto de no modificar los caudales de gas por posibles cambios de presión en el sistema al modificar el caudal de los otros gases.

Por otro lado, el reactor donde se aloja el lecho fluidizado y la muestra es de cuarzo y se encuentra en el interior de un horno vertical. Se ha colocado un termopar en el exterior del horno y otro dentro del reactor, para así tener un estricto conocimiento de la temperatura en todas las etapas del proceso. El termopar está conectado a un registrador automático de temperaturas. Dado que las reacciones son exotérmicas, se procedería al mantenimiento isotérmico del ensayo modificando la potencia de calefacción del horno.

Los gases atraviesan el reactor, y después de reaccionar y obtener la deposición de aluminio, y son canalizados, junto con los subproductos, hacia unos frascos lavadores que contienen una solución de hidróxido sódico saturada. Los gases salen, ya limpios, a la atmósfera.

Existen variaciones que se pueden efectuar sobre la entrada de gases o del método de calefacción, pero en esta experimentación no han sido necesarios para el óptimo funcionamiento del dispositivo. Se puede producir la entrada de los gases reactivos tangencialmente a la del gas de fluidización (en la parte troncocónica del reactor) para así minimizar los posibles problemas de taponamiento de la corriente de gas

[276], introducir fuentes de calor en el interior del lecho [277], o introducción de dispositivos de extracción de gases de reacción dentro del lecho fluidizado [278].

En cada ensayo se introdujeron muestras de cada material (HCM12A, P-91, P-92 o AISI 430 de dimensiones 20x10x2.5 mm aproximadamente) en el interior del lecho. Las muestras se introdujeron pesadas y medidas y posteriormente suspendidas en el reactor.

Se toma como inicio de los ensayos de deposición de los recubrimientos el momento en que comienza a circular la mezcla de gases reactivos H_2 -HCl por el reactor, hasta ese momento se considera la etapa de calentamiento, en la cual ha estado circulando un caudal de gas inerte argón, con el objeto de mantener en todo momento la fluidización del lecho y proteger las muestras suspendidas en él de procesos de oxidación hasta que se alcance la temperatura de deposición.

III.5.1. LECHO FLUIDIZADO UTILIZADO.

La naturaleza del lecho fluidizado utilizado en el proceso CVD-FBR es una parte fundamental y está compuesto por una parte de lecho inerte y otra de lecho activo. Con la introducción del lecho inerte se consiguen dos objetivos fundamentales, por un lado la sustancial mejora de las condiciones del proceso, y por otro el gran ahorro económico que supone el introducir una gran cantidad de carga inerte en el lecho fluidizado.

- **Lecho inerte:** esta parte del lecho fluidizado aporta las condiciones adecuadas en la fluidización, así como la isothermicidad del lecho, el coeficiente de transmisión de calor elevado y uniforme y el alto grado de mezcla gas/sólido. Durante la experimentación se utilizaron dos tipos diferentes de lechos inertes:
 - Lecho de microesferas de vidrio de 100-250 micrómetros de diámetro. El peso aproximado del lecho fue de 90 gramos y se utilizó en la parte de optimización de las condiciones experimentales de relación de gases reactivos y estudio de los recubrimientos de aluminio realizados a diferentes tiempos de deposición.

- Lecho de partículas de alúmina de 100-250 micrómetros de diámetro. El peso aproximado del lecho fue de 90 gramos y fue usado en el estudio de la influencia de la temperatura y en la introducción de los diferentes RE en el lecho fluidizado. El lecho de alúmina se utilizó en estos casos porque, si bien, el caudal mínimo de fluidización es mayor que para lechos del mismo peso de microesferas de vidrio, la estabilidad térmica de la alúmina es mayor que la de la microesferas de vidrio.
- **Lecho activo:** esta parte del lecho es la responsable de aportar el metal del que va a estar compuesto el recubrimiento en la superficie del sustrato. Como el objetivo de esta investigación es la de obtención de recubrimientos basados en aluminuros de hierro, el lecho activo está compuesto por partículas de aluminio de hasta 400 micras de diámetro y pureza de 99,5% suministrado por Goodfellow (Cambridge, Reino Unido). El peso de lecho activo fue de hasta 10 g, salvo en los ensayos realizado a tiempos superiores a las 3 horas en las que la cantidad es algo mayor, alrededor de 15-25 g.

En el estudio de los recubrimientos modificados con los RE el lecho activo está compuesto además por pequeñas cantidades de estos RE en forma de polvos de tamaño de partícula inferior a 250 μ m, todos ellos suministrados por MatTeck (Jülich, Alemania). Los elementos reactivos utilizados son:

- Lantano 99.9% pureza.
- Ytrio 99.9% pureza
- Circonio 99.8 pureza.
- Cerio 99.9% pureza.

III.5.2. OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS BASADOS EN ALUMINUROS DE HIERRO SOBRE LOS SUBSTRATOS P-91, P-92, HCM12A Y AISI 430.

En este estudio preliminar, el objetivo fundamental radica en conocer la influencia que sobre la calidad de los recubrimientos ejercen las diferentes variables del proceso. A partir de este estudio se podrá determinar

tanto el mecanismo de crecimiento de los recubrimientos como su cinética de deposición. Las variables experimentales que se van a estudiar son, por un lado la temperatura y el tiempo de deposición, y por otro la relación de gases activadores HCl/H₂.

En la primera parte del estudio, que es la correspondiente a la variación de la temperatura de deposición, se van a utilizar como sustratos los cuatro aceros seleccionados, tres ferrítico-martensíticos y uno inoxidable ferrítico. Al realizar el análisis sobre cuatro sustratos diferentes, se puede llevar a cabo un estudio, no solamente de la influencia de la temperatura de deposición en los recubrimientos obtenidos, sino también la influencia de la microestructura y/o los diferentes elementos de aleación de cada sustrato.

La segunda y tercera parte del estudio, las correspondientes a la variación del tiempo de deposición y la relación de gases activadores se llevaron a cabo con el objeto de ajustar las condiciones experimentales para el posterior estudio de los recubrimientos modificados con diferentes RE.

Por ello, solamente se utilizó el acero HCM12A como sustrato. El HCM12A es aquel cuya cinética de deposición resulta ser la más lenta, ya que los espesores de los recubrimientos obtenidos sobre este sustrato son generalmente menores que sobre los otros tres sustratos, habiendo realizado las deposiciones en condiciones experimentales similares.

De esta manera, las condiciones experimentales que hagan que los recubrimientos sobre HCM12A tengan unas características en cuanto a compacidad, continuidad recubrimiento-sustrato y espesor, asegurará que sobre el resto de los sustratos los recubrimientos cumplirán con las características deseadas en cuanto al espesor y la homogeneidad.

III.5.2.1. Estudio de la influencia de la temperatura de deposición.

Inicialmente, se estudia la influencia de la temperatura de trabajo en los recubrimientos sobre los cuatro materiales base, HCM12A, P-91, P-92 y AISI 430. En la tabla III.II se recogen las condiciones experimentales utilizadas.

Tabla III.II. Condiciones de los ensayos CVD-FBR para la obtención de la influencia de la temperatura de deposición.

| <i>Parámetro</i> | <i>Detalles</i> | | | |
|--|---|-------|-------|----------|
| Material | HCM12 A | P-91 | P-92 | AISI 430 |
| Lecho fluidizado 90% en peso lecho inerte 10% en peso lecho activo | 90 g partículas alúmina Ø =100-250 µm 10 g polvo Aluminio Ø <400 µm | | | |
| Gas de fluidización Ar | Caudal 1500 ml/min, 99,999 pureza | | | |
| Gases reactivos HCl H ₂ Relación H ₂ /HCl | Caudal 300-700 ml/min 99,9% pureza Caudal 10-100 ml/min 99,9% pureza 1/20 | | | |
| Tiempo de deposición | 1h 30 min | | | |
| Temperatura | 520°C | 550°C | 580°C | |

III.5.2.2. Estudio de la influencia de la relación de gases reactivos H₂/HCl.

Para evaluar la relación adecuada de gases reactivos, se realizaron ensayos de 1hora y 45 minutos a 550°C. Las condiciones quedan recogidas en la tabla III.III. El material base de trabajo fue el acero ferrítico HCM12A, ya que es el sustrato sobre los que se obtendrán los recubrimientos de aluminio de menor espesor.

Tabla III.III. Condiciones de los ensayos CVD-FBR al estudiar la relación de gases reactivos.

| <i>Parámetro</i> | <i>Detalles</i> | | | | |
|--|---|------|------|------|------|
| Material | HCM12 A | | | | |
| Lecho fluidizado 90% en peso lecho inerte 10% en peso lecho activo | 90 g microesferas vidrio Ø =100-250µm 10 g polvo Aluminio Ø < 400µm | | | | |
| Gas de fluidización Ar | Caudal 1500 ml/min, 99,999 pureza | | | | |
| Gases reactivos HCl H ₂ Relación H ₂ /HCl | Caudal 300-700 ml/min 99,9% pureza Caudal 10-100 ml/min 99,9% pureza | | | | |
| | 1/10 | 1/15 | 1/20 | 1/30 | 1/40 |
| Tiempo de deposición | 1 h 45 min | | | | |
| Temperatura | 550°C | | | | |

III.5.2.3. Estudio de la influencia del tiempo de deposición.

Finalmente se estudió el efecto del tiempo de deposición sobre las características de los recubrimientos. Para ello se realizaron los ensayos procediendo de manera análoga a los anteriores y sobre el acero HCM12 A. Las condiciones se recogen en la tabla III.IV.

Tabla III.IV. Condiciones de los ensayos CVD-FBR en la influencia del tiempo de deposición.

| <i>Parámetro</i> | <i>Detalles</i> | | | |
|--|---|------------|-----|-----|
| Material | HCM12 A | | | |
| Lecho fluidizado 90% en peso lecho inerte 10% en peso lecho activo | 90 g microesferas vidrio $\varnothing = 100-250 \mu\text{m}$ 10 g polvo Aluminio $\varnothing < 400 \mu\text{m}$ | | | |
| Gas de fluidización Ar | Caudal 1500 ml/min, 99,999 pureza. | | | |
| Gases reactivos HCl H ₂ Relación H ₂ /HCl | Caudal 300-700 ml/min 99,9% pureza Caudal 10-100 ml/min 99,9% pureza 1/20 | | | |
| Tiempo de deposición | 30 min | 1 h 45 min | 3 h | 6 h |
| Temperatura | 550°C | | | |

III.5.3. OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS BASADOS EN ALUMINUROS DE HIERRO MODIFICADOS CON DIFERENTES ELEMENTOS REACTIVOS.

Al realizar los experimentos de obtención de recubrimientos de aluminio modificados con diferentes RE, la forma de proceder es similar en todos los casos. Tras fijar unas condiciones experimentales de partida, que se seleccionaron tras el análisis de los resultados obtenidos en los ensayos previos a la obtención de recubrimientos de aluminio modificados y la simulación termodinámica, se realizaron recubrimientos añadiendo cantidades crecientes de RE al lecho fluidizado, para así fijar las cantidades de RE que favorecen la mayor deposición de aluminio en la superficie de los aceros. Se llevaron a cabo también ensayos a diferentes temperaturas de deposición.

El estudio se centra en los recubrimientos modificados con los diferentes RE depositados sobre materiales que forman parte de las turbinas de vapor supercríticas, los aceros ferrítico-martensíticos P-91, P9-92 y HCM12 A.

La selección de los sustratos utilizados en cada una de las partes de la experimentación se basa en criterios determinados por la propia experimentación y por el análisis de resultados. De esta manera, en la parte correspondiente a la evaluación de la influencia de las cantidades de RE introducidas en el lecho activo se utilizan los sustratos P-91 y HCM12A, y no el acero P-92, ya que presenta un comportamiento similar al P-91.

Por otro lado, dado que el estudio influencia de la temperatura de deposición de los recubrimientos modificados sobre los diferentes sustratos aporta valiosa información sobre el mecanismo o cinética de deposición, el estudio se realizó utilizando los tres aceros ferrítico-martensíticos, P-91, P-92 y HCM12A.

En la tabla III.V se resumen las condiciones experimentales utilizadas en la realización de los experimentos de obtención de los recubrimientos modificados con las diferentes RE.

Tabla III.V. Condiciones de los ensayos CVD-FBR para la obtención de recubrimientos de Al modificados con diferentes RE

| <i>Parámetro</i> | <i>Detalles</i> | | |
|--|--|-------|-------|
| Material | HCM12 A | P-91 | P-92 |
| Lecho fluidizado 90% en peso lecho inerte 10% en peso lecho activo | 90 g partículas alúmina Ø =100-250 µm 10 g polvo Aluminio Ø <400 µm 0.2-0.6 g polvo RE Ø <250 µm | | |
| Gas de fluidización Ar | Caudal 1500 ml/min, 99,999 pureza. | | |
| Gases reactivos HCl H ₂ Relación H ₂ /HCl | Caudal 300-700 ml/min 99,9% pureza Caudal 10-100 ml/min 99,9% pureza 1/20 | | |
| Tiempo de deposición | 1h 30 min | | |
| Temperatura | 520°C | 550°C | 580°C |

En la figura III.4 se muestra el esquema de los experimentos realizados al estudiar los recubrimientos de aluminio modificados con los diferentes RE. La figura III.4 muestra la secuencia de experimentación para el primer RE adicionado, el circonio, en el cual se utilizaron los tres sustratos P-91, P-92 y HCM12 A. En el caso del estudio en la adición de los otros tres RE, lantano, cerio e itrio, visto que los aceros P-91 y P-92 presentaban un comportamiento similar en la primera parte del estudio, solamente se seleccionaron los aceros P-91 y HCM12A en el estudio de las diferentes adiciones de RE.

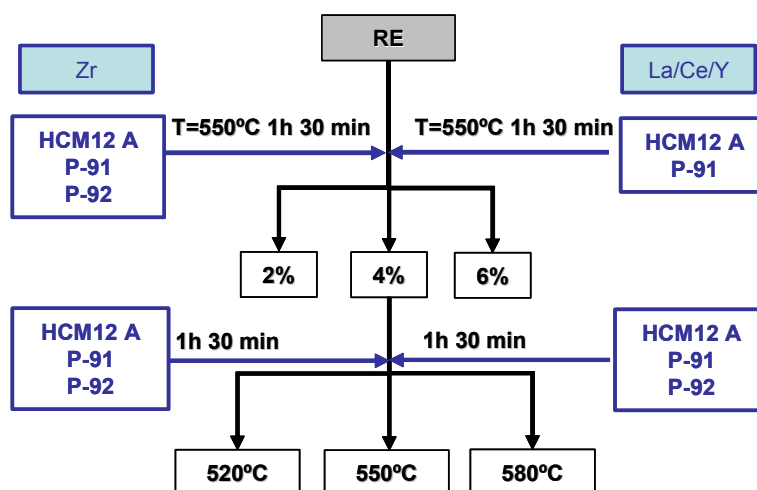


Figura III.4. Esquema de los experimentos realizados en la obtención de recubrimientos modificados con los diferentes RE.

III.6. ESTUDIO DE LOS RECUBRIMIENTOS MEDIANTE OXIDACIÓN EN VAPOR A ELEVADA TEMPERATURA.

La oxidación de los recubrimientos obtenidos se lleva a cabo con el fin de evaluar la protección frente a la corrosión que aportan los recubrimientos en el comportamiento frente a la oxidación en vapor a dos temperaturas diferentes, 650°C y 800°C. Se ensayan tanto los sustratos sin recubrir como los recubiertos con aluminio y aluminio modificado con circonio, lantano y cerio.

Para llevar a cabo los ensayos de oxidación en vapor se utilizan unos hornos tubulares en los que se colocan las muestras. Estas muestras están expuestas a la temperatura de trabajo (650 y 800°C) y con una atmósfera del 100% de vapor de agua. En las figuras III.5 y III.6 se muestran los esquemas de los equipos utilizados

en los ensayos de oxidación. En el ensayo de oxidación en vapor a 650°C el vapor es generado en un horno tubular anterior al de la colocación de las muestras a oxidar, mientras que en el de 800°C el vapor es generado en el mismo horno.

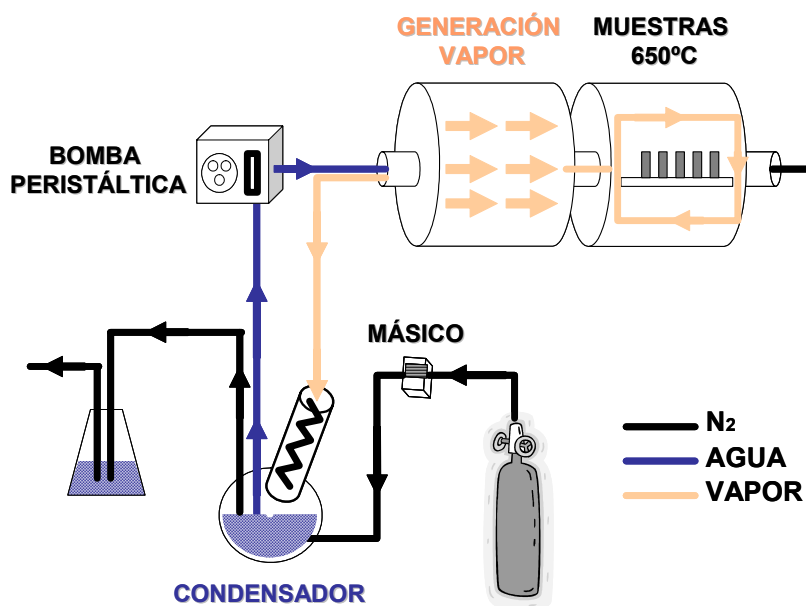


Figura III.5. Esquema del equipo de oxidación en vapor a 650°C.

El vapor de agua se genera en los hornos tubulares, al evaporarse el agua destilada que se recircula a través de un circuito que incluye un condensador y una bomba peristáltica, la cual hace que la velocidad del flujo de vapor en el interior de los hornos sea de 5 cm/s, manteniendo régimen laminar. Durante la parada y la puesta en marcha del sistema, una corriente de nitrógeno en los hornos previene de la oxidación atmosférica de las muestras a ensayar.

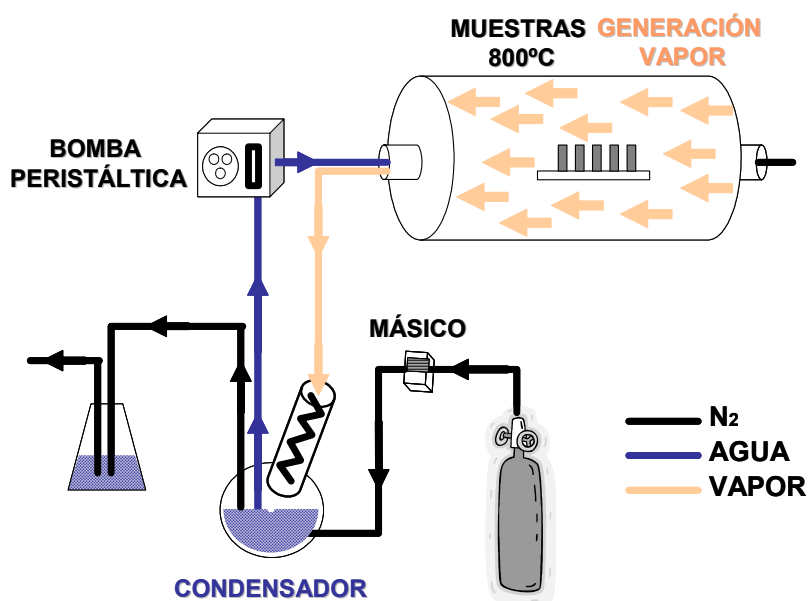


Figura III.6. Esquema del equipo de oxidación en vapor a 800°C.

En el interior de los hornos la atmósfera de vapor está controlada en todo momento, por un lado, controlando la presión y la temperatura del vapor de forma continua en el interior del horno, y por otro, disminuyendo hasta partes por millón el oxígeno disuelto en el agua del circuito de vapor mediante el paso de una corriente de nitrógeno en el condensador.

La selección de estas temperaturas de trabajo radican en la necesidad de ensayar, en unas condiciones similares a las de operación de las turbinas de vapor en plantas de producción energética, operando en condiciones supercríticas, 650°C y el realizar ensayos acelerados a una temperatura mayor, 800°C, con el fin de evaluar el comportamiento del recubrimiento en condiciones de mayor temperatura. El objetivo de realizar estos ensayos acelerados es el de la disminución del tiempo de ensayo para así poder predecir, a otras temperaturas más bajas, el comportamiento que tendrían las muestras a tiempos mayores.

Dado que el tiempo de ensayo seleccionado, 1.000 horas, es relativamente corto en comparación con el tiempo de vida media de los componentes de turbinas de vapor supercríticas, tiempo alrededor de 100.000 horas, las muestras recubiertas que se van a ensayar van a tener espesores menores a los necesarios para proteger a los materiales que operen en las turbinas de vapor. Por eso, las condiciones de la deposición se han seleccionado de manera que los recubrimientos obtenidos sean uniformes, pero de un espesor fino, como para poder apreciar, durante el transcurso de los ensayos, posibles fallos del comportamiento frente a la oxidación en vapor por consumo de aluminio, si los hubiese.

De esta manera, se puede evaluar el comportamiento de los recubrimientos en las etapas finales de protección, cuando el recubrimiento comience a fallar, y así estudiar la evolución de las fases que se puedan generar. Si se hubiesen obtenido recubrimientos de grandes espesores, estos posibles fallos no se podrían haber evaluado.

El objetivo fundamental de estos ensayos de oxidación es la validación de los recubrimientos basados en aluminuros de hierro depositados sobre los aceros ferrítico-martensíticos P-91, P-92 y HCM12A en condiciones de operación similares, o aceleradas, a las de operación de las turbinas de vapor supercríticas en las plantas de generación de energía. Paralelamente a este propósito principal, se realizaron ensayos de oxidación en vapor sobre muestras del acero inoxidable ferrítico AISI 430 recubiertas tanto con aluminizaciones simples como modificadas con diferentes RE, con el objetivo de ampliar el campo de aplicación de este tipo de recubrimientos.

Adicionalmente se ensayaron en vapor los substratos sin recubrir, con dos objetivos bien diferenciados:

- El primero de ellos radica en el hecho de comprobar si realmente los recubrimientos basados en aluminuros de hierro protegen al material y si su cinética de oxidación se ve disminuida.
- El segundo pasa por el conocimiento de los productos de oxidación que se forman en los substratos sin recubrir, para de esta manera sea más sencilla la interpretación de resultados en el caso de que alguna de las muestras recubiertas con aluminio falle a lo largo de los ensayos en vapor.

En la tabla III.VI se resumen las condiciones de obtención de los diferentes recubrimientos que se van a utilizar en los ensayos de validación frente a la corrosión en vapor a elevadas temperaturas.

Tabla III.VI. Tipos de muestras a ensayar en los ensayos de oxidación en vapor a 650°C y 800°C.

| <i>Material</i> | <i>HCM12A</i> | <i>P-91</i> | <i>P-92</i> | <i>AISI 430</i> |
|------------------------|--|----------------|---------------------------------|-----------------|
| Recubrimientos | Aluminio | | | |
| | Aluminio modificado con 4% RE (Zr, La y Ce) en el lecho activo | | | |
| Condiciones deposición | T=550°C | t = 60 minutos | r HCl/H ₂ =1/20 vol. | |

III.7. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Se efectuó la caracterización, de las muestras recubiertas u oxidadas, mediante la utilización de técnicas de difracción de rayos X (DRX), y microscopía electrónica de barrido (SEM) con análisis espectroscópico por dispersión de energía (EDX), microsonda electrónica (EMPA) y microscopía óptica (MO).

III.7.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

Para realizar el estudio microestructural es necesario acondicionar las muestras. Para todos los casos se siguió el procedimiento habitual de preparación metalográfica, que comprende las etapas de protección del recubrimiento de aluminio o las muestras oxidadas con un recubrimiento de níquel depositado mediante la técnica de “*electroless*” (reducción autocatalítica de una solución de níquel), corte, embutición, desbaste y pulido.

III.7.2. TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

III.7.2.1. Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X es una técnica de determinación estructural, composicional y de identificación que se basa en hacer pasar por una muestra cristalina un haz de rayos X. Este haz difracta en varias direcciones, debido a la simetría de la estructura cristalina, que da lugar a un patrón de intensidades que, mediante la ley de Bragg [279], permite resolver la estructura cristalina de la muestra mediante de la obtención de las distancias interplanares de los planos atómicos a partir del ángulo de difracción.

A parte de resolver estructuras cristalinas, y por comparación de los valores de las distancias interplanares o ángulos de difracción con valores tabulados para una gran variedad de sustancias y fases cristalinas, es posible la determinación de la composición e identificación las fases de la muestra a estudiar.

El estudio de las fases formadas durante las deposiciones de aluminio y las capas producto de la oxidación en vapor se realizó mediante difracción de rayos X con incidencia normal y en ángulo rasante, el cual permite hacer análisis sobre capas finas o recubrimientos.

El difractómetro utilizado ha sido un equipo de la casa Philips, el modelo X'Pert, en el caso de análisis de DRX con incidencia de ángulo normal.

Las condiciones de medida fueron una tensión 45 kV e intensidad 40 mA, estos valores corresponden a una potencia de 1800W. La detección se realizó entre 0 y 90° con un paso de 2°. En monocromador que utiliza es de cobre curvado. La radiación usada es la K_{α} del Cu:

- $K_{\alpha 1}$: 1,54056 Å.
- $K_{\alpha 2}$: 1,54439 Å.

Al realizar análisis de DRX con incidencia de ángulo rasante se consigue obtener información únicamente de las fases que se encuentran en la superficie de la muestra, es decir, de la zona del recubrimiento o las fases oxidadas, en la oxidación en vapor. En este caso el difractómetro es el modelo Panalitcal XPERT-PRO MPD de la marca Philips con un goniómetro PW3050/65 y monocromador de cobre tipo PW3373/00 Cu LFF DK119573, siendo la radiación utilizada $K_{\alpha 1}$ del Cu, el ángulo de incidencia de 0,5°, y el intervalo de medida entre 5° y 95° con un paso de 2°. El análisis de los difractogramas se realizó con la ayuda de fichas del International Centre of Difracction Data (JCPDS) y el programa X'Pert Software de la marca Philips.

III.7.2.2 Microscopía electrónica y análisis EDX.

Se realizó un análisis metalográfico tanto de la superficie de las muestras recubiertas u oxidadas como de los cortes transversales preparados. La técnica utilizada fue microscopía electrónica de barrido, SEM (Scanning Electron Microscopy) y análisis EDX (energy-dispersive X-ray).

El microscopio electrónico de barrido, utiliza, más que la luz para obtener imágenes, los electrones de un haz. Cuando una muestra es bombardeada por un haz de electrones, emite rayos X, que son recogidos mediante un detector refrigerado por nitrógeno líquido. Esta señal de rayos X es analizada de acuerdo a la energía de las líneas características de cada elemento de la muestra. El analizador muestra en tiempo real la intensidad de las líneas de rayos X características de los elementos en función de la energía. Es por eso una técnica de determinación cualitativa pero semicuantitativa.

Las ventajas más destacables que presenta esta técnica son, por un lado una alta profundidad de campo, lo que permite la visualización de grandes áreas de la muestra, pero también, al tener una gran resolución, se pueden obtener imágenes de muy buena calidad a grandes aumentos.

Se han realizado análisis puntuales y a lo largo de líneas perpendiculares a las capas depositadas u oxidadas. De esta manera fueron determinadas las variaciones microestructurales, nuevas fases y compuestos formados y las diferentes capas que se generan durante los ensayos de deposición u oxidación.

Para la realización de este estudio se utilizó un microscopio electrónico de la marca JEOL, modelo JSM 6400 con un analizador EDX integrado en el equipo.

III.7.2.3. Microsonda electrónica.

Contrariamente al análisis EDX, mediante microsonda electrónica, EMPA (electronic microprobe analysis) se consigue el análisis no destructivo tanto cualitativo como cuantitativo de muestras sólidas. Mediante esta técnica la determinación de los elementos presentes en las muestras es relativamente sencilla, debido a la simplicidad de los espectros de rayos X de los elementos y al hecho de que las longitudes de onda de las líneas características de los elementos dependen del número atómico. Se pueden realizar análisis cuantitativos comparando la intensidad de estas líneas con las de patrones de elementos puros o compuestos de composición conocida.

En la actualidad, la precisión de los análisis cuantitativos es usualmente mejor que $\pm 2 \%$, siendo el límite de detección de 100 ppm. Por ello, esta técnica se utiliza para poder conocer la composición de los recubrimientos modificados con los diferentes elementos reactivos, y conocer si se produce o no la codeposición Al/RE.

El equipo utilizado fue un microscopio electrónico similar al utilizado en la técnica SEM/EDX, de la marca JEOL, modelo JXA-8900 M WD/ED combiner microanalyzer, con microsonda electrónica modelo “superprobe”, también de la marca JEOL.

III.7.2.4. Microscopía óptica.

El análisis metalográfico mediante la utilización de técnicas de microscopía óptica (MO) permite la resolución de las posibles fases y compuestos generados en los procesos de deposición u oxidación en vapor.

El microscopio óptico basa su funcionamiento en lentes ópticas, tanto en el objetivo como en el ocular. La lente del ocular amplía la imagen del objetivo, y la del objetivo amplía la imagen de la muestra a observar. Otra lente, el condensador, hace que se concentre la luz sobre la muestra. La intensidad de la luz que incide en la muestra es regulada por un diafragma.

El microscopio utilizado fue el modelo DM IRM de la marca Leica, con una resolución de $0,5 \mu\text{m}$ permitiendo trabajar con campo claro, campo oscuro, contraste interferencial y luz polarizada. El microscopio tiene acoplada una cámara digital de la marca Leica, modelo DFC-320 R2, que, mediante el programa QMW-550, también de la marca Leica, para análisis de imagen y enfocado al análisis de muestras usuales en ciencia y tecnología de materiales, permite la medida de espesores de capas, tamaño de grano, distribución de fases, ect.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

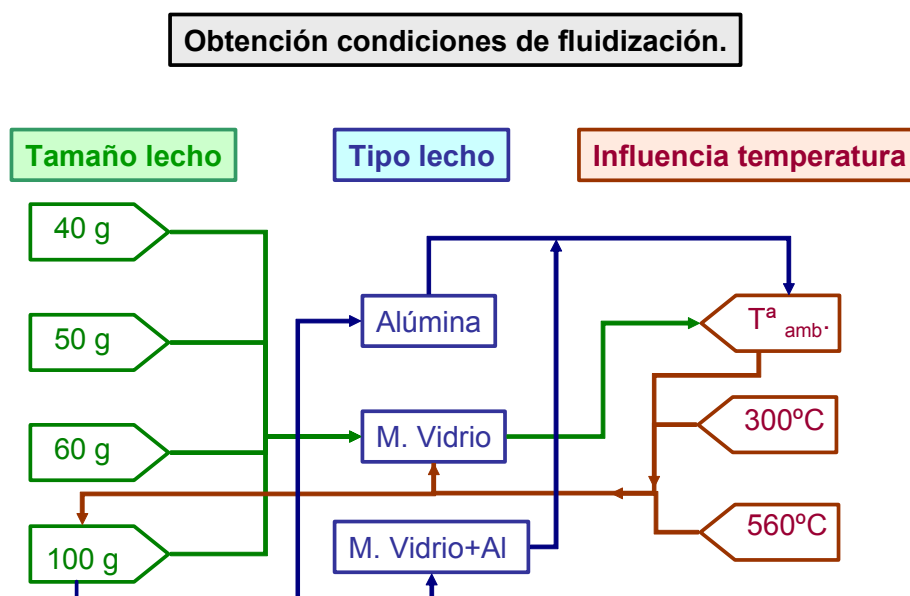
***IVa. OPTIMIZACIÓN DE LAS
CONDICIONES DE FLUIDIZACIÓN.***

IVa.1. OBJETO DEL ESTUDIO.

Tal como se ha explicado en el apartado correspondiente de la introducción I.2.1.2. *Obtención de recubrimientos por CVD-FBR*, de todas las propiedades que presentan los lechos fluidizados, las que se aprovechan en el proceso de CVD-FBR son, la excelente transferencia de calor y materia, el gran grado de mezcla y la isothermicidad en toda la zona de fluidización.

Para aprovechar estas propiedades al máximo, es necesario conocer la fluidodinámica de los lechos fluidizados que se van a utilizar en el posterior proceso de deposición; a través de las curvas de pérdida de carga en función del caudal o la velocidad de fluidización, se pueden obtener los valores de los parámetros que caracterizan al lecho fluidizado.

En el esquema IVa.1 se presenta el diagrama correspondiente a las etapas que se han desarrollado en esta parte de la investigación, el estudio de la influencia del tamaño del lecho inerte, de la temperatura y de diferentes tipos de lechos inertes.



Esquema IVa.1. Etapas desarrolladas en el estudio de las condiciones de fluidización.

El análisis se centra en la obtención de las curvas de pérdida de carga en diferentes lechos fluidizados candidatos a ser utilizados como lecho inerte en la experimentación. Se estudia igualmente la influencia de la temperatura en las curvas de pérdida de carga de los lechos inertes seleccionados así como la curva característica al introducir la parte correspondiente de lecho activo al sistema (lecho fluidizado similar al de el proceso de deposición).

IVa.2. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE FLUIDIZACIÓN.

Los regímenes en la fluidización gas-sólido dependen de las propiedades de las partículas del lecho, como la densidad y la distribución granulométrica, el tamaño medio y la desviación típica, así como de la geometría del reactor y la velocidad del gas de fluidización [280]. Se van a analizar los resultados al variar las propiedades del lecho (tamaño, composición y temperatura) y la velocidad del gas, a través del caudal volumétrico.

De la experimentación se obtienen diferentes tipos de datos:

- Valores de la pérdida de presión total del sistema, en unidades de milímetros de mercurio.
- Valores de la pérdida de presión ejercida sobre la placa distribuidora de gases y el lecho fluidizado, en unidades de milímetros de agua.
- Medida del caudal de gas de fluidización utilizado, en unidades arbitrarias del controlador.
- Altura del lecho fluidizado.
- Presión atmosférica y temperatura de trabajo.

Para una evaluación adecuada de los resultados, es necesario transformar estos datos experimentales y tratarlos de tal manera que se puedan comparar fácilmente. En la tabla IVa.I se definen las variables a tener en cuenta para el tratamiento de los resultados.

El objetivo inicial del análisis de resultados es la obtención de las curvas características de la pérdida de carga que experimenta el lecho (sobrepresión del lecho), en función del caudal de gas. Estas curvas características indican la mayor o menor estabilidad del lecho y los parámetros del caudal mínimo de fluidización y del caudal de arrastre.

Tabla IVa.I. Variables involucradas en el tratamiento de los datos experimentales en la optimización del lecho fluidizado.

| Variable | | Unidades |
|--|--|---------------------|
| Q₀ | Caudal medido en la calibración del rotámetro | ml/min |
| H_r | Escala de medida en el rotámetro | Arbitrarias |
| P_{so} | Sobrepresión en la calibración del rotámetro | mmHg |
| P_{ao} | Presión atmosférica en el momento de la calibración | mmHg |
| P_o | Presión total en el calibrado del rotámetro $P_o = P_{so} + P_{ao}$ | mm Hg |
| ρ | Densidad del gas | mg/mm ³ |
| T_o | Temperatura en el momento de la calibración del rotámetro | K |
| P_s | Sobrepresión total del sistema en los experimentos | mmHg |
| P_a | Presión atmosférica en los experimentos | |
| P | Presión total en los experimentos $P = P_s + P_a$ | mm Hg |
| T | Temperatura en los experimentos | K |
| Q | Caudal gas en los experimentos | ml/min |
| T* | Temperatura referencia = 20°C | °C |
| P* | Presión referencia = 1atm | atm |
| Q* | Caudal de referencia | ml/min |
| A_{hp} | Sobrepresión de la placa distribuidora | mm Hg. |
| A_{hl}+pmH₂O | Sobrepresión de la placa distribuidora + lecho | mm H ₂ O |
| A_{hl}+mmHg | Sobrepresión de la placa distribuidora + lecho | mmHg |
| A_{hl} | Sobrepresión lecho $A_{hl} = (A_{hl} + pmHg) - A_{hp}$ | mm Hg |
| lnQ* | Logaritmo Neperiano caudal de referencia | |
| lnA_{hl} | Logaritmo Neperiano sobrepresión lecho | |
| u | Velocidad del gas | m/s |
| u_{mf} | Velocidad mínima de fluidización | m/s |
| Q*_{mf} | Caudal de referencia mínimo de fluidización | ml/min |
| Q*_a | Caudal de referencia de arrastre | ml/min |
| ε | Fracción de huecos | |
| L | Altura del lecho | cm |

Cuando un fluido atraviesa un lecho de partículas a baja velocidad, se produce una pérdida de carga que depende de la velocidad del fluido, permaneciendo las partículas inmóviles, es el caso de un lecho fijo. Al aumentar la velocidad del paso del fluido, la pérdida de presión aumenta, debido a un aumento de las fuerzas de rozamiento tal y como se enuncia en la ecuación de Ergun (Eq.IVa.1). Si la

velocidad sigue aumentando, llega un momento en que la fuerza de empuje sobre las partículas sólidas se iguala a la fuerza ejercida por la masa de las partículas, momento en el cual éstas comienzan a moverse libremente y mezclarse unas con otras [165].

donde:

$$g(\rho_s - \rho) = \frac{1,75 \rho u^2}{d_p s^3} + \frac{150 \mu (1 - \varepsilon) \mu}{d_p^2 s^3} \quad \text{Eq. IVa.1}$$

- μ = viscosidad gas.
- ε = fracción de huecos del lecho.
- u = velocidad del gas.
- d_p = diámetro de partícula.
- ρ = densidad del gas.
- ρ_s = densidad de las partículas.
- g = aceleración de la gravedad.

Es necesario conocer el caudal de gas que ha pasado por el lecho en los diferentes experimentos, para ello hay que conocer la curva de calibrado del rotámetro y las condiciones ambientales en que se llevó a cabo la calibración. La curva se ajusta a una ecuación del tipo (Eq. IVa.2):

$$Q_o = A H r^B \quad \text{Eq. IVa.2}$$

Para el rotámetro de argón, los valores de los coeficientes A y B son :

- $A = 25,05$
- $B = 1,133$
- Coeficiente correlación ajuste, $r=0.99$.

Se obtienen unos valores de Q_o para cada medida del rotámetro, al realizarse los experimentos las condiciones ambientales (P y T) no tienen porqué coincidir con P_o y T_o , así, el valor del caudal real que pasa por el lecho, Q , se calcula como (Eq. IVa.3):

$$Q = Q_o \frac{P_o (T + 273)}{P (T_o + 273)} \quad \text{Eq. IVa.3}$$

Obtenidos los valores reales del caudal, éstos se refirieron a unas condiciones de referencia (P^* y T^*), estas condiciones fueron 20°C y 1 atmósfera de presión, según la ecuación IVa.4:

$$Q^* = Q \frac{P(T^* + 273)}{P^*(T + 273)} \quad \text{Eq. IVa.4}$$

Una vez calculados los caudales de referencia hay que obtener la pérdida de presión del lecho. Análogamente al calibrado del rotámetro, la placa distribuidora de gases se calibra según la ecuación IVa.5:

$$Ahp = A' Q^{*B'} \quad \text{Eq. IVa.5}$$

Donde

- $A' = 9,82 \cdot 10^{-6}$
- $B' = 1,463$
- Coeficiente correlación ajuste, $r = 0.99$.

Con esta ecuación se conoce la sobrepresión de la placa (medida en mm de Hg). Para conocer la presión que ejerce el lecho, sobre los valores de sobrepresión de la placa y lecho juntos, hay que efectuar la sustracción de la presión ejercida por la placa (Eq. IVa.6):

$$Ahl = (Ahl + pmHg) - Ahp \quad \text{Eq. IVa.6}$$

IVa.2.1. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL TAMAÑO DEL LECHO.

Inicialmente se analizaron lechos de microesferas de vidrio, todos con el mismo tamaño de partícula, pero distinta cantidad, 40, 50, 60 y 100 gramos. En la figura IVa.1 se muestra la variación de la presión del lecho en función de caudal, ambas en escala logarítmica y para los cuatro los lechos inertes estudiados.

Cuando se alcanzan las condiciones de fluidización, la presión que ejerce el lecho es constante, debido a la igualdad entre la fuerza de arrastre de partículas (ejercida

por la velocidad del gas que pasa a través del lecho) y el peso de las partículas del lecho [165].

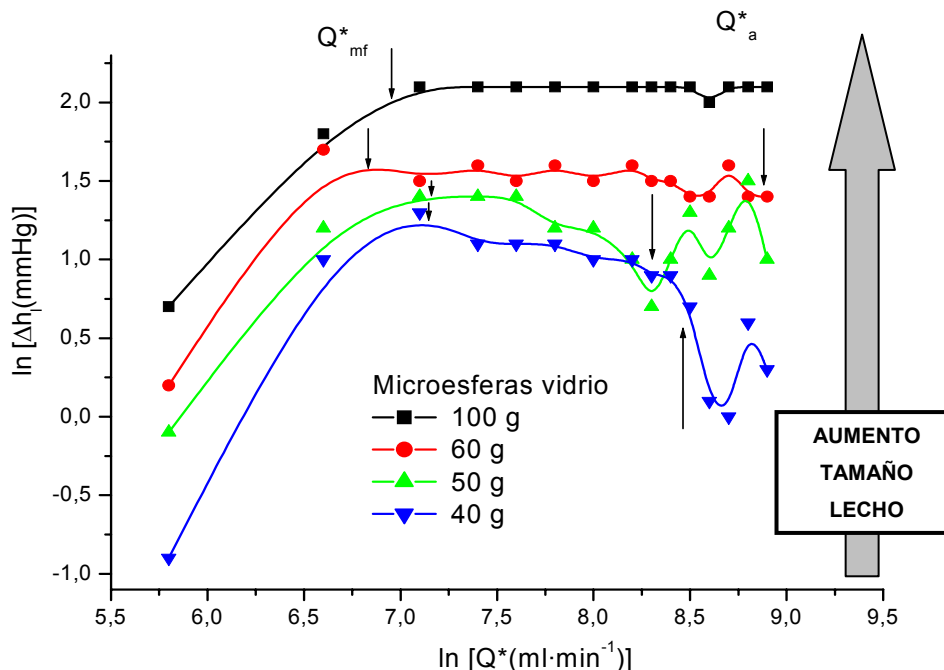


Figura IVa.1. Variación de la pérdida de presión en los diferentes lechos ensayados.

En la gráfica de la figura IVa.1, tanto el caudal mínimo de fluidización como el de arrastre están indicados con flechas. Como se observa, cuando se alcanza el caudal mínimo de fluidización, Q^*_{mf} la pérdida de carga adquiere su valor máximo y se mantiene constante hasta que se produce el arrastre de partículas, disminuyendo bruscamente en ese momento, alcanzando el caudal de arrastre (Q^*_a) [168]. La estabilidad del lecho fluidizado se ve caracterizada por la estabilidad de esta presión con el aumento del caudal de gas.

Durante el proceso de fluidización se observa también la progresiva expansión del lecho, con el consiguiente aumento de la fracción de huecos, cada vez mayor, a partir del punto en que se alcanza el caudal mínimo de fluidización.

El intervalo de caudales útiles para una óptima fluidización está comprendido entre el caudal mínimo de fluidización y el caudal de arrastre de partículas, a partir del cual las partículas del lecho son expulsadas fuera de éste. En la tabla IVa.II se muestran los valores del caudal, velocidad y fracción de huecos mínimos de fluidización, Q^*_{mf} , u^*_{mf} y ε_{mf} para los cuatro lechos estudiados. La fracción de

huecos en el momento en que el lecho comienza a fluidizar, se calcula mediante la ecuación IVa.7 [169].

$$Ahl = L_{mf} (1 - \varepsilon_{mf}) (\rho_s - \rho_g) \cdot g \quad \text{Eq. IVa.7}$$

siendo $\rho_s = 2700 \text{ kg/m}^3$

$$\rho_g = 1,69 \text{ kg/m}^3$$

La velocidad se calcula fácilmente a partir del caudal volumétrico (Eq. IVa.8)

$$u_{mf}^* = Q_{mf}^* / S \quad \text{Eq. IVa.8}$$

donde S es la superficie de la placa distribuidora de gas de $9,08 \text{ cm}^2$

Tabla IVa.II. Parámetros característicos de los diferentes lechos de microesferas de vidrio estudiados.

| <i>Lecho</i> | <i>Q_{mf}[*] (ml/min)</i> | <i>u_{mf}[*] (cm/min)</i> | <i>L_{mf} (cm)</i> | <i>ε_{mf}</i> |
|--------------|--|--|----------------------------|-----------------------|
| 40 g | 1150 | 126 | 3,3 | 0,54 |
| 50 g | 1300 | 143 | 4,2 | 0,43 |
| 60 g | 815 | 90 | 4,8 | 0,48 |
| 100 g | 1400 | 154 | 8,3 | 0,50 |

El lecho más estable es el de 100g de microesferas de vidrio. Este hecho se explica ya que un mayor tamaño contribuye a una mayor estabilidad y homogeneidad en la fluidización, no encontrándose arrastre de partículas en todo el intervalo de caudales (ya que no existe una disminución brusca de la sobrepresión a valores elevados de caudal).

Sin embargo, en los lechos de 60 g y 40 g, si bien presentan una cierta estabilidad después del valor mínimo para la fluidización, en caudales de gas alrededor de los 5.000 ml/min se predice inestabilidad con procesos de arrastre de partículas.

Análogamente, se realizó el estudio utilizando un lecho inerte de partículas de alúmina, obteniéndose las curvas de pérdida de carga de los diferentes lechos. En la figura IVa.2 se muestran las curvas de fluidización correspondientes a un lecho de 100 g de alúmina comparado con el lecho de 100 g de microesferas de vidrio seleccionado anteriormente.

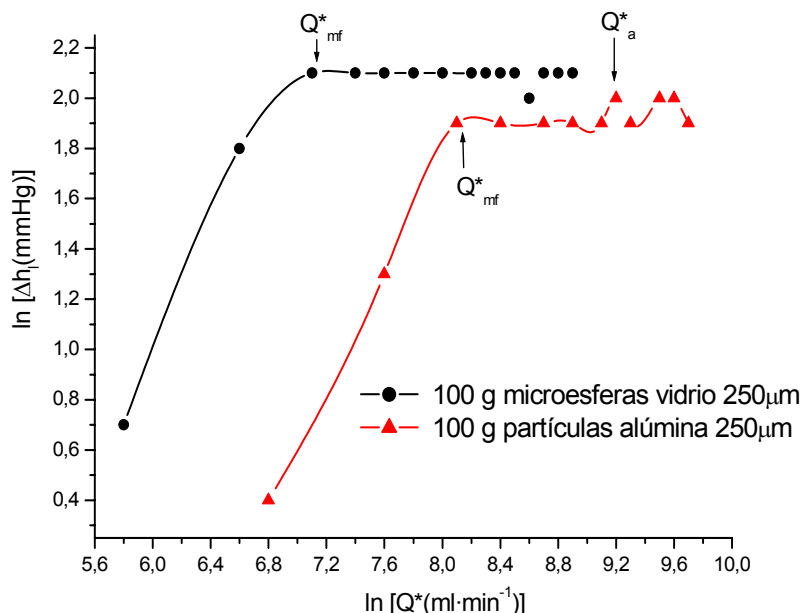


Figura IVa.2. Pérdida de carga de los lechos inertes de 100 g de alúmina y 100 g de microesferas de vidrio.

El lecho de partículas de alúmina también presenta buenas propiedades fluidodinámicas, ya que la pérdida de carga se mantiene constante en un amplio rango de caudales, si bien, el caudal mínimo de fluidización es más elevado que en el caso de las microesferas, debido a que existe más rozamiento entre partículas. En el caso de un lecho inerte compuesto por 100 g de partículas de alúmina, el caudal mínimo de fluidización de argón, Q^*_{mf} , es de 3300 ml/min.

En la figura IVa.3 se muestra un esquema resumen de los diferentes regímenes que se pueden encontrar en un sistema de lecho fluidizado [280].

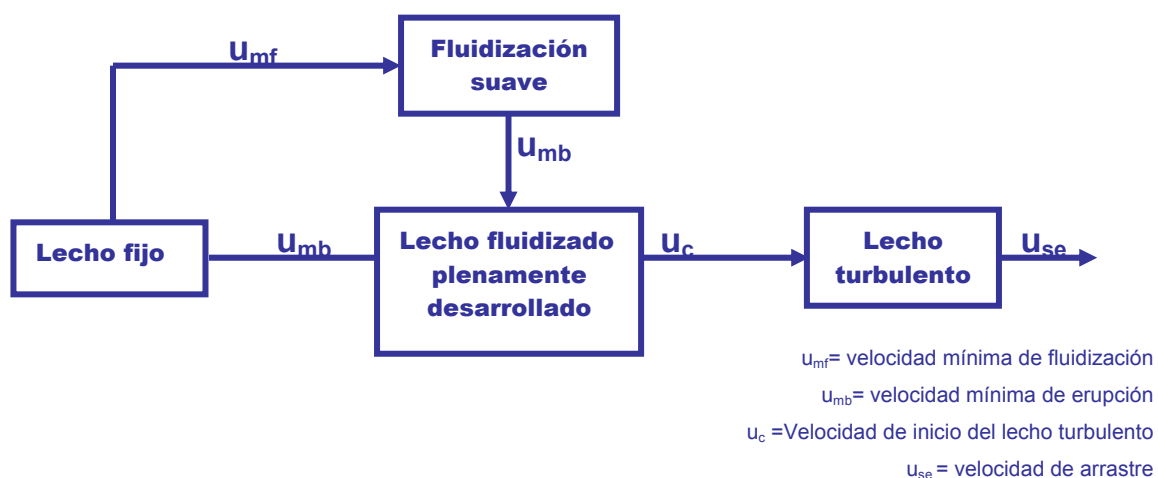


Figura IVa.3. Esquema de los diferentes tipos de lecho en función de la velocidad del gas.

Se eligieron los lechos de 100 g, de microesferas o de alúmina, porque son los que presentan una mayor estabilidad a todos los caudales registrados después de la fluidización.

Este dato es importante, porque, aunque los lechos de menor peso también puedan presentar un buen comportamiento fluidodinámico en las regiones de caudal que se han de utilizar durante el proceso CVD, hay que tener en cuenta los siguientes aspectos:

- Por un lado, la posterior introducción de las partículas de aluminio, que al ser de morfología y tamaño más heterogéneo crearán inestabilidad en el lecho. La cantidad de partículas de aluminio vendrá determinada por las condiciones de la posterior reacción CVD y no dependerá del lecho inerte. Por eso, en un lecho de mayor tamaño los efectos perjudiciales que en el lecho se produzcan debidos a la introducción de aluminio se verán minimizados.
- Es importante saber que, en la posterior reacción CVD, los gases han de estar en contacto con las partículas de aluminio para poder reaccionar y originar los precursores gaseosos que darán lugar al posterior recubrimiento. En un lecho de altura suficiente, el tiempo de residencia de los gases en el lecho es el adecuado para que esta reacción se pueda llevar a cabo en la extensión necesaria. Cuando el lecho es de 100 g, el tiempo de residencia del gas es suficiente, mientras que en los de menor tamaño se perdería rendimiento en la reacción.

IVa.2.2. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN EL COMPORTAMIENTO DEL LECHO.

Se estudió la influencia que ejerce la temperatura en las características de la fluidización del lecho. Las temperaturas fueron 300, 560°C y temperatura ambiente. En la figura IVa.4 se expone la variación de la pérdida de presión en el caso de lecho de 100 g. Las curvas de pérdida de carga están realizadas en función del caudal volumétrico de referencia, Q^* .

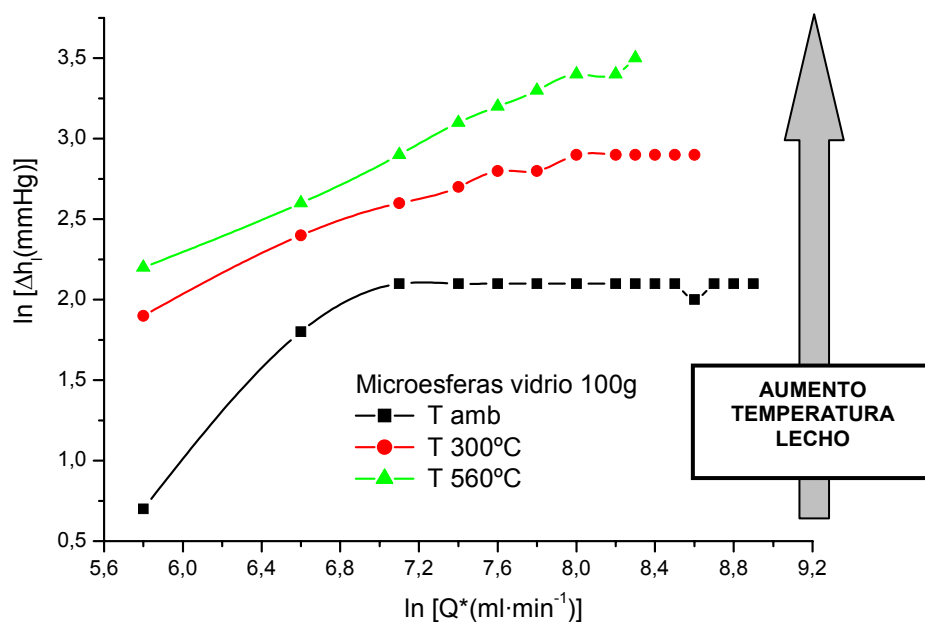


Figura IVa.4. Variación de la caída de presión que experimenta el lecho de 100 g a diferentes temperaturas.

Se observa cómo, un aumento de la temperatura en el reactor que aloja al lecho hace que la pérdida de presión ejercida por el lecho sea mayor, para caudales de referencia iguales. Indica que los caudales de gas reales dentro del lecho (a esas temperaturas) son mucho menores para conseguir condiciones fluidodinámicas similares. Un mayor aumento de temperatura del sistema hace que el caudal real que se necesite para conseguir la fluidización del lecho sea menor.

Como se comentó anteriormente, en un sistema isobárico se cumple la siguiente relación (Eq. IVa.9):

$$Q_1 \cdot T_1 = Q_2 \cdot T_2 \quad \text{Eq. IVa.9}$$

Por eso, en las curvas de pérdida de carga a mayor temperatura de la figura IVa.4, la tendencia de la curva es diferente. En la tabla IVa.III se muestra cuál sería el caudal mínimo de fluidización a esas temperaturas para los lechos de 100 g de microesferas de vidrio y alúmina.

Tabla IVa.III. Q_{mf} en función de la temperatura del lecho cuando es de 100 g de microesferas de vidrio y 100 g alúmina.

| T (°C) | Lecho alúmina Q_{mf} (ml/min) | Lecho vidrio Q_{mf} (ml/min) |
|--------|------------------------------------|-----------------------------------|
| 20 | 3300 | 1400 |
| 300 | 1690 | 680 |
| 560 | 1160 | 490 |

IVa.2.3. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE LECHO.

Una vez evaluado el comportamiento de diferentes lechos de microesferas de vidrio o partículas de alúmina, se analizó el comportamiento, por un lado, de un lecho compuesto solamente con partículas de aluminio y otro con 90 g de microesferas y 10 g de partículas de aluminio. En la figura IVa.5 se representa la variación de la sobrepresión de ambos y la de 100 g de microesferas de vidrio.

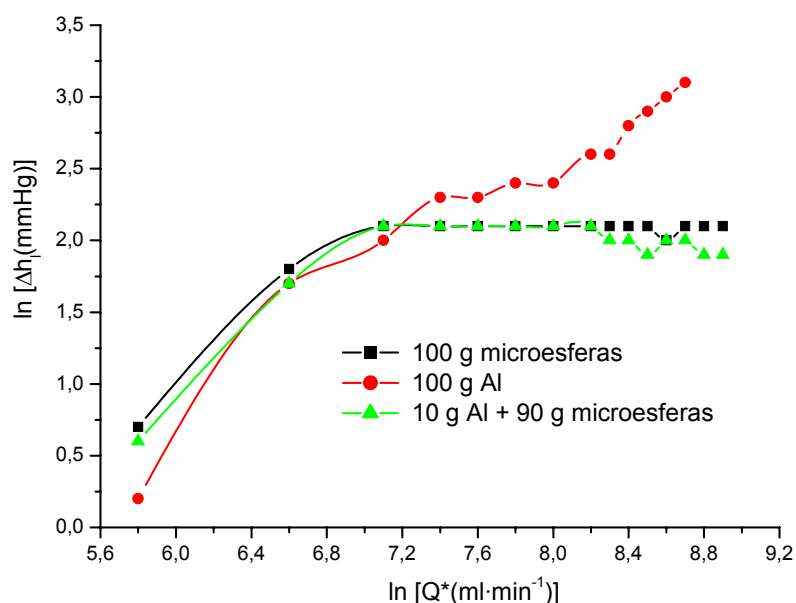


Figura IVa.5. Variación de la sobrepresión de diferentes tipos de lecho.

El lecho compuesto por aluminio no presenta una pérdida de carga constante, lo que indica fluidización más inestable, sin embargo, el lecho compuesto por microesferas de vidrio y un 10% de aluminio se comporta de manera análoga al de microesferas vidrio. Esto asegura unas buenas condiciones de mezcla, transferencia de masa y calor en el proceso de deposición.

El lecho que se elija para el posterior proceso de CVD-FBR es el compuesto por aluminio y microesferas de vidrio o partículas de alúmina. Una última razón que justifica esta elección es el hecho de que, introduciendo un lecho inerte en el proceso de CVD-FBR se asegura una mejor transferencia de calor y una homogeneidad de temperatura mayor [281].

IVa.3. ASPECTOS RELAVANTES A DESTACAR.

En el presente apartado se han estudiado las condiciones de fluidización, por un lado del lecho inerte y por otro del lecho que se va a utilizar en los experimentos de deposición de aluminio. Este estudio ha permitido determinar diferentes parámetros importantes en la posterior deposición de aluminio, como son:

- Cantidad adecuada de lecho inerte. Es alrededor de 90-100 g de microesferas de vidrio o partículas de alúmina.
- Caudal mínimo de fluidización. El caudal mínimo de argón para la fluidización a la temperatura de 560°C es, para el lecho de microesferas de vidrio de 490 ml/min, y para el de partículas de alúmina de 1160 ml/min.
- Calidad de la fluidización. La introducción del lecho activo de partículas de aluminio a lecho inerte hace que la curva de pérdida de carga del lecho apenas varía en los caudales de trabajo.

Ajustadas las condiciones fluidodinámicas del proceso CVD-FBR, el siguiente objetivo a realizar es el estudio de las variables que afectan a las propiedades de los recubrimientos basados en aluminuros de hierro, es decir, la temperatura, la relación de gases activadores HCl/H₂ y el tiempo de deposición.

***IVb. RECUBRIMIENTOS DE ALUMINIO
SOBRE HCM12A, P91, P92 Y AISI 430
OBTENIDOS MEDIANTE CVD-FBR.***

IVb.1. OBJETO DEL ESTUDIO.

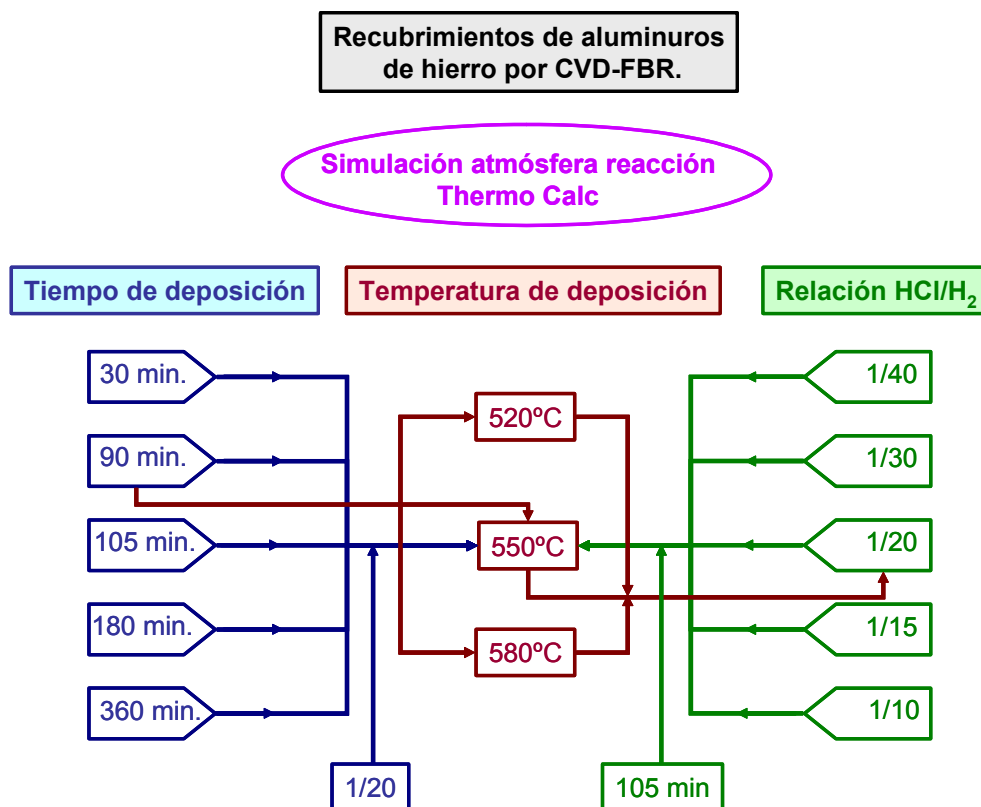
Una vez ajustadas las condiciones fluidodinámicas y las características, tanto del lecho fluidizado como de los gases de fluidización que se han de utilizar para la óptima realización de las deposiciones de aluminio, el estudio se centra en el análisis pormenorizado de los diferentes parámetros que engloban las condiciones de deposición de los recubrimientos de aluminio, así como un estudio mediante el programa de simulación termodinámica Thermo Calc [264] para ver las condiciones más favorables, en condiciones de equilibrio, del proceso de deposición.

En este capítulo se va a realizar un estudio detallado de los recubrimientos de aluminio obtenidos sobre diferentes aceros mediante la técnica de CVD-FBR. Se comienza por la experimentación sobre los tres aceros fundamentales de esta investigación, los aceros ferrítico-martensíticos P-91, P-92 y HCM12A. En esta fase de la investigación se utiliza también como sustrato el acero inoxidable ferrítico AISI 430 con el fin de comenzar a estudiar el proceso de deposición de aluminio sobre sustratos más con mayor cantidad de cromo.

El estudio se centra en ver la evolución de las características de los recubrimientos de aluminio al variar diferentes parámetros experimentales. Estos parámetros son la temperatura, el tiempo de deposición y la relación de gases activadores HCl/H₂. Con ello se lleva a cabo una aproximación tanto de las características morfológicas, estructurales y químicas de los recubrimientos como el poder establecer el posible mecanismo y cinética de crecimiento.

En la etapa de la influencia de la temperatura se van a utilizar los tres aceros ferrítico-martensíticos y el inoxidable ferrítico, ya que de este apartado se pueden extraer las conclusiones más interesantes de las características de los recubrimientos. Por otro lado, tanto en el estudio de la evolución del recubrimiento con el tiempo de deposición como en la influencia de la variación de la relación de gases reactivos, solamente se realiza la experimentación con un sustrato, el acero ferrítico-martensítico HCM12A.

En el esquema IVb.1 se presenta el desarrollo de la investigación, en esta parte de la obtención de los recubrimientos basados en aluminuros de hierro. Este desarrollo se puede llevar a cabo después de haber estudiado, por un lado las condiciones experimentales para que la fluidización sea la adecuada, y por otro la simulación de la atmósfera de reacción con Thermo Calc.



Esquema IVb.1. Etapas en el desarrollo del estudio de los recubrimientos basados en aluminuros de hierro mediante CVD-FBR.

Tras el análisis de los resultados de los recubrimientos sobre el HCM12A, se pueden elegir unas condiciones tanto de temperatura, tiempo y de relación de gases reactivos para la obtención de un recubrimiento, pudiendo controlar el espesor, siempre que sea homogéneo y continuo. Como se verá a lo largo del capítulo, es sobre el acero HCM12A donde los recubrimientos que se obtienen son generalmente más finos y heterogéneos. De esta manera, se pueden seleccionar unas condiciones experimentales determinadas (temperatura, tiempo y relación de gases reactivos) para obtener recubrimientos de calidad sobre el HCM12A.

Este estudio va a permitir llevar a cabo el análisis de los recubrimientos modificados con los diferentes RE de una manera más completa y adecuada, partiendo ya de unas condiciones experimentales estudiadas y determinadas, y así obtener recubrimientos homogéneos y con un espesor suficiente como para extraer la máxima información en la obtención de resultados.

IVb.2. SIMULACIÓN TERMODINÁMICA DEL PROCESO DE DEPOSICIÓN DE ALUMINIO MEDIANTE CVD-FBR.

El estudio termodinámico de las reacciones que se producen entre los compuestos sólidos y gaseosos que forman parte del proceso CVD, es fundamental para conocer las condiciones de reacción más favorables (solamente en condiciones de equilibrio termodinámico). El estudio se centra, por un lado en el estudio de los precursores gaseosos que se forman al reaccionar los gases reactivos con la parte activa del lecho fluidizado (en este caso las partículas de aluminio) y por otro, en el comportamiento del sustrato en el ambiente de reacción, ya que pueden producirse procesos de degradación por posibles reacciones con los gases reactivos.

IVb.2.1. OBJETO DE LA SIMULACIÓN DEL PROCESO CVD-FBR.

El estudio termodinámico del proceso CVD que se presenta a continuación se basa fundamentalmente en el análisis de las reacciones y las condiciones termodinámicamente más favorables en la generación de los precursores gaseosos y su posterior evolución hacia la obtención del recubrimiento. Igualmente se estudia la acción ejercida por los gases reactivos HCl y H₂ o los precursores gaseosos sobre los sustratos férricos.

La metodología del estudio es la siguiente:

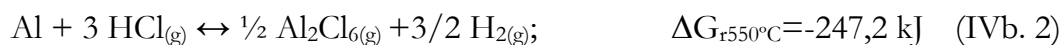
- Estudio de las reacciones de formación de precursores.
- Estudio de la generación de precursores en función de la relación de gases reactivos.
- Estudio de la generación de precursores en función de la temperatura.
- Análisis de las posibles reacciones de los precursores gaseosos en la formación del recubrimiento.
- Efecto de los gases reactivos sobre los sustratos.

IVb.2.2. SIMULACIÓN TERMODINÁMICA DEL COMPORTAMIENTO DE LOS PRECURSORES GASEOSOS EN LA DEPOSICIÓN DE ALUMINIO.

La reacción del aluminio con los gases reactivos HCl y H₂ origina, en el reactor CVD-FBR, una serie de compuestos, principalmente cloruros gaseosos. Estos cloruros son considerados como los precursores gaseosos para la posterior deposición del aluminio sobre la superficie del acero.

IVb.2.2.1. Análisis de las reacciones que originan los precursores gaseosos en el proceso de aluminización por CVD-FBR.

A continuación se muestran las reacciones más importantes que originan los precursores gaseosos y otros compuestos volátiles (tomando como referencia un mol de aluminio). Con objeto de facilitar el estudio se han considerado las reacciones más simples que pueden originar estos compuestos gaseosos. Se muestra también el valor de la energía libre de Gibbs de reacción a la temperatura de 550°C.



Se realizó un estudio de la energía libre de Gibbs estas reacciones mediante Thermo-Calc, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 400 y 800°C. En la figura IVb.1 se muestra la variación de la energía libre de Gibbs de reacción en función de la temperatura.

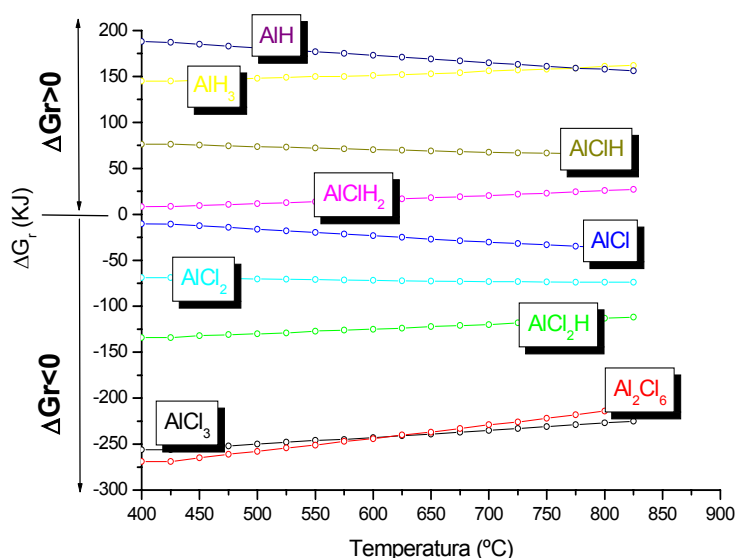


Figura IVb.1. Energía libre de Gibbs de reacción en función de la temperatura para algunas de las reacciones que suceden en la generación de precursores gaseosos.

Como se puede ver en la figura IVb.1, la tendencia general de las reacciones es la disminución de la energía libre de Gibbs de reacción a medida que se incrementa la temperatura. Solamente la reacción que origina el AlCl y el AlClH aumenta su energía libre de Gibbs al hacerlo la temperatura de reacción, aunque hay que hacer notar que esta variación no es muy acusada en el intervalo de temperaturas seleccionado, ya que no superan los 50 kJ/mol.

Los cloruros AlCl₃ y Al₂Cl₆ son los que presentan unas variaciones de energía libre de Gibbs más negativas en todo el rango de temperatura estudiado. Se puede pensar por ello que éstos sean los principales precursores de la reacción CVD, ya que su formación es la que está más favorecida en condiciones de equilibrio y por lo tanto se obtendrán en mayor cantidad. En especial el AlCl₃, ya que Al₂Cl₆ se puede considerar un dímero del anterior.

En la tabla IVb.I se muestra el valor de la energía libre de Gibbs de reacción de los cloruros generados a las temperaturas de 520, 550 y 580°C, que son las utilizadas para realizar los recubrimientos de aluminio.

Tabla IVb.I. Energías libres de Gibbs de reacción y de formación a 520, 550 y 580°C de varias reacciones implicadas en la generación de precursores en un proceso de CVD para la deposición de aluminio siendo los gases reactivos HCl y H₂.

| <i>Reacción</i> | <i>ΔG_r(kJ/mol)</i> | | |
|--|-------------------------------|--------------|--------------|
| | <i>520°C</i> | <i>550°C</i> | <i>580°C</i> |
| $\text{Al} + 3 \text{HCl}_{(\text{g})} \leftrightarrow \text{AlCl}_{3(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{H}_{2(\text{g})};$ | -247 | -245 | -243 |
| $\text{Al} + 3 \text{HCl}_{(\text{g})} \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{Cl}_{6(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{H}_{2(\text{g})};$ | -255 | -250 | -245 |
| $\text{Al} + 2\text{HCl}_{(\text{g})} \leftrightarrow \text{AlCl}_2\text{H}_{(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{H}_{2(\text{g})};$ | -128 | -127 | -126 |
| $\text{Al} + \text{HCl}_{(\text{g})} \leftrightarrow \text{AlCl}_{(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{H}_{2(\text{g})};$ | -17 | -19 | -21 |
| $\text{Al} + 2\text{HCl}_{(\text{g})} \leftrightarrow \text{AlCl}_{2(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})};$ | -70 | -71 | -72 |
| $\text{Al} + \text{HCl}_{(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{H}_{2(\text{g})} \leftrightarrow \text{AlClH}_{2(\text{g})};$ | 12 | 14 | 16 |

Las reacciones con una ΔG_f más negativas son las que se den en mayor extensión, pero son también las que originan unos compuestos más estables. Esta gran estabilidad dificultará la reversión de la reacción o bien la evolución de estos compuestos por medio de otras reacciones (descomposición o reducción) hacia la obtención de un depósito de aluminio sobre la superficie del acero. Por eso, los cloruros Al₂Cl₆ y AlCl₃ son de los más estables en la atmósfera de reacción, pero no por ello han de ser los principales precursores de la deposición.

IVb.2.2.2. Evolución de los precursores gaseosos del proceso de aluminización por CVD-FBR con la variación de gas reactivo y temperatura.

Se realizaron cálculos de equilibrio con el programa Thermo Calc en los que se relacionan la cantidad de precursores gaseosos generados (en función de la presión parcial) con varios parámetros experimentales decisivos como la cantidad de gas reactivo HCl o la temperatura.

En la figura IVb.2 se muestra la variación de la presión parcial de los precursores gaseosos al variar la cantidad del gas reactivo HCl en el sistema, cuando la temperatura es de 550°C y el número de moles de H₂ y argón viene determinado por las condiciones experimentales del proceso CVD-FBR (al graficar los resultados obtenidos se han omitido los compuestos como el hidrógeno, argón y los hidruros de aluminio, ya que en ningún caso se pueden considerar como precursores de la reacción CVD).

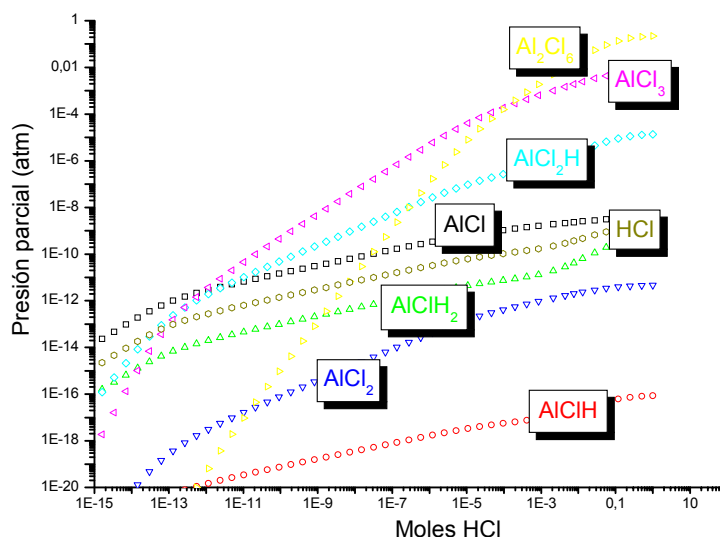


Figura IVb.2. Variación de la presión parcial de precursores gaseosos con el número de moles de gas reactivo HCl.

Se distinguen dos tendencias diferentes en la formación de los precursores halogenados, pudiéndose dividir éstos en dos grupos:

- **Grupo I:** AlCl, AlClH₂, AlClH, su presión parcial aumenta en relación 1:1 con el número de moles de HCl, tal y como se observa al comprobar que la pendiente de la recta de generación de cada compuesto y del HCl es la misma.
- **Grupo II:** Hay un grupo de gases, entre los que se incluyen el AlCl₃, Al₂Cl₆, AlCl₂H, y AlCl₂ en los cuales su presión parcial aumenta más rápidamente al aumentar el número de moles de HCl, pero generándose a partir de cantidades mayores de HCl. En estos casos, la pendiente de la curva de generación es mayor que la del HCl, lo que implica un aumento mayor de la presión parcial de estos compuestos para cantidades crecientes de gas reactivo HCl.

Según la información obtenida en el estudio, a partir de un número de moles de HCl de 10⁻⁸ moles los precursores gaseosos que presentan mayores presiones parciales en el sistema son los del denominado grupo II. Estos compuestos son los que presentan unas energías de formación más negativas (excepto el AlCl₂, que no es un cloruro predominante según aumenta la cantidad de HCl). Implica pues que, la formación de estos compuestos AlCl₃, Al₂Cl₆ y AlCl₂H se ve más favorecida al aumentar la cantidad de HCl, siendo más estables que el resto de los precursores

gaseosos en las condiciones del estudio (temperatura de 550°C, cantidad de Ar y H₂ de acuerdo con el proceso experimental).

Por otro lado, el estudio de la influencia de la temperatura en la generación de los precursores es un apartado importante a tener en cuenta en la simulación termodinámica, ya que pequeñas variaciones pueden modificar sustancialmente la composición de la atmósfera dentro de reactor, al variar las presiones parciales de los diferentes compuestos gaseosos.

En la figura IVb.3 se presenta la variación de la presión parcial en el equilibrio de las especies gaseosas generadas al simular las condiciones experimentales del proceso CVD-FBR. Las cantidades introducidas de los gases Ar, H₂ y HCl y sólido aluminio, vienen dadas partiendo de unas condiciones experimentales en las que la relación volumétrica de gases reactivos H₂/HCl es 1/20. El rango de temperaturas seleccionado oscila entre 300 y 800°C. Los valores obtenidos así se corresponden con el equilibrio químico de estas especies.

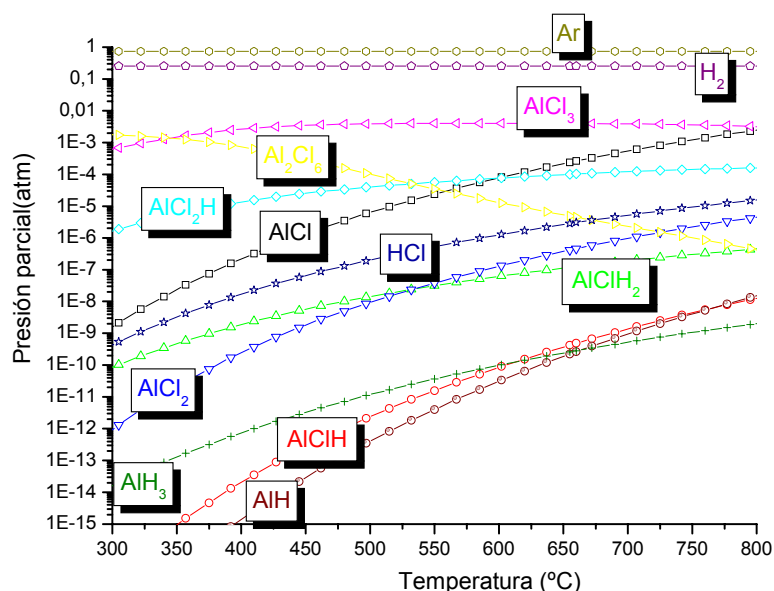


Figura IVb.3. Variación de la presión parcial de precursores gaseosos en función de la temperatura.

La especie predominante por encima de los 340°C es el AlCl₃, siendo su presión parcial prácticamente constante en el rango de temperaturas considerado. El resto de las especies gaseosas generadas, salvo el Al₂Cl₆, aumentan su presión parcial al hacerlo la temperatura. De ellas, las que presentan una variación más rápida con la

temperatura son los precursores AlCl y AlClH , a medida que la temperatura aumenta, la presión parcial de ambas especies se incrementa más rápidamente que las del resto de compuestos generados.

Por otro lado, los hidruros de aluminio no se van a tener en cuenta en el análisis termodinámico, ya que si bien aumentan su presión parcial al hacerlo la temperatura, son productos secundarios de la reacción del aluminio con los gases reactivos y la cantidad en que se producen es considerablemente menor que los cloruros de aluminio.

La disminución de la especie Al_2Cl_6 al aumentar la temperatura, puede ser debida en parte, a la descomposición de ésta en dos moléculas de AlCl_3 (tan estable termodinámicamente a elevadas temperaturas), ya que se podría considerar como su dímero. La reacción de descomposición sería del tipo:



En la figura IVb.4 se presenta la variación de energía libre de Gibbs de esta reacción, en el intervalo de temperaturas de 250 a 650°C.

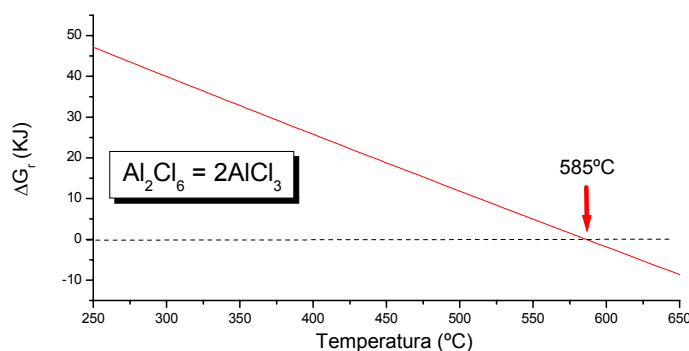


Figura IVb.4. Variación de la energía libre de Gibbs en la reacción de descomposición del Al_2Cl_6 .

La temperatura a partir de la cual la presión parcial del Al_2Cl_6 desciende es 340°C, mientras que la reacción de descomposición será favorable en el sentido de la disociación a temperaturas por encima de los 585°C; como no se observa un cambio acusado del descenso o aumento de la presión parcial de Al_2Cl_6 o AlCl_3 a 585°C, se puede considerar que esta reacción no ejerce influencia sobre la cantidad de estos cloruros.

IVb.2.3. OTROS ESTUDIOS BASADOS EN SIMULACIONES TERMODINÁMICAS DE PROCESOS DE ALUMINIZACIÓN POR CVD.

Las simulaciones termodinámicas que tienen por objeto el estudio de la variación de los gases precursores en procesos CVD han sido ampliamente estudiadas, y en la bibliografía existen una gran cantidad de referencias al respecto. Es de gran importancia el análisis de estas investigaciones, ya que aportan valiosa información acerca de las posibles reacciones que se pueden producir en el proceso CVD, para así poder determinar, de una manera más concisa, los verdaderos precursores de la reacción de CVD.

Christoglou y colaboradores realizaron un estudio de los haluros generados por la reacción de aluminio con diferentes especies reactivas como NH_4Cl , NH_4I , NH_4F , I_2 , NaCl , NaF , NaI y AlF_3 . Concluyen que, en el rango de temperaturas comprendido entre 280 y 420°C, los precursores predominantes son los cloruros, más que fluoruros y yoduros [252]. En su estudio de los cloruros generados, la especie predominante es el AlCl_3 .

John, Kale y otros, en un desarrollo de recubrimientos de difusión de aluminio llevan a cabo otras simulaciones termodinámicas más completas [257, 258]. Ésta fue realizada introduciendo los gases reactivos H_2 , O_2 y AlCl_3 .

En este caso se han considerado otra serie de reacciones químicas para la formación de precursores. De ellas, se pueden extrapolar a nuestro estudio las que implican al compuesto AlCl_3 , ya que, si bien en el caso del proceso CVD-FBR, el AlCl_3 no es introducido directamente en el reactor, se ha comprobado que la generación de éste es muy abundante al reaccionar el aluminio sólido con los gases reactivos. A continuación se muestran estas reacciones, junto con su energía libre de Gibbs de reacción a la temperatura de 550°C:



En la figura IVb.5 se presenta la variación de la energía libre de Gibbs de reacción en función de la temperatura de las reacciones IVb.11 y IVb.12. El valle que presentan en la tendencia de la curva se corresponde con la fusión del aluminio.

En el rango de temperaturas de trabajo, 520-580°C, estas reacciones no están en absoluto favorecidas, ya que la variación en la energía libre de Gibbs alcanza valores muy positivos. Este resultado augura el hecho de que este tipo de reacciones no han de contribuir a la formación de los precursores gaseosos AlCl y AlCl_2 a partir del AlCl_3 . En el reactor CVD-FBR las reacciones propuestas por John no se van a producir, o por lo menos no en el sentido de la formación del AlCl .

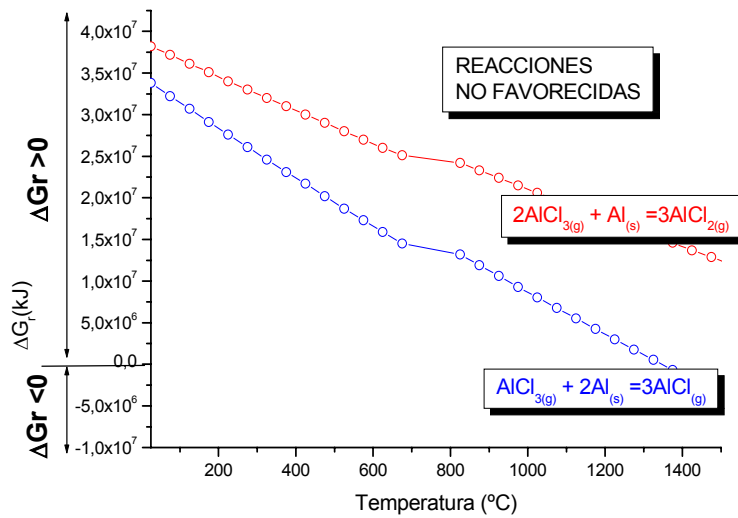
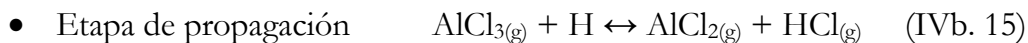
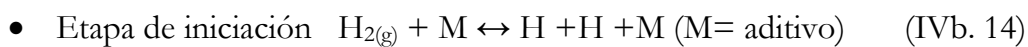


Figura IVb.5. Variación de la energía libre de Gibbs de reacción del posible comportamiento del precursor AlCl_3 con el aluminio.

Catoire y Swihart han estudiado ampliamente reacciones en sistemas Al-H-Cl , o Al/HCl en procesos de combustión utilizando paquetes informáticos basados en métodos *ab initio* [261, 262, 282]. También, han realizado el estudio de los mecanismos para la reacción del AlCl_3 en procesos de CVD, considerándolo muchas veces como única fuente de aluminio en el proceso. Proponen la descomposición del $\text{AlCl}_3(\text{g})$ mediante un mecanismo de radicales libres a la temperatura de 1323 K [283]:



En la figura IVb.6 se presenta la variación de la energía libre de reacción de las reacciones involucradas en la etapa de propagación (IVb.15 y IVb.16).

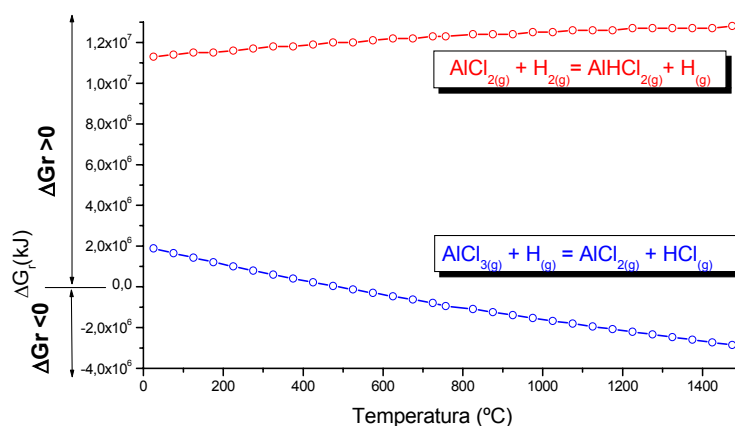


Figura IVb.6. Variación de la energía libre de reacción para varias reacciones de cloruros volátiles

De las dos reacciones de propagación propuestas, solamente está favorecida la evolución del AlCl_3 hacia el AlCl_2 , reacción IVb.15, a partir de la temperatura de 540°C . Por otro lado, el AlCl_2 no reaccionará con el hidrógeno para formar el compuesto AlHCl_2 ya que la variación de energía libre de Gibbs de reacción es muy elevada (reacción IVb.16).

Por lo tanto el mecanismo propuesto por Catoire y Swihart no se va a producir en el reactor CVD-FBR, al no estar las reacciones de propagación, a las temperaturas de deposición, favorecidas.

De acuerdo con los resultados, se puede descartar el tricloruro de aluminio como el principal precursor de la deposición de aluminio ya que es el cloruro volátil que se forma con más facilidad y una vez formado, su reactividad es muy baja en el rango de temperaturas estudiado.

IVb.2.4. COMPUESTOS GASEOSOS QUE SE PUEDEN CONSIDERAR COMO LOS PRECURSORES DEL PROCESO CVD-FBR.

La formación de los recubrimientos de aluminio (aluminuros de hierro) sobre la superficie del acero se produce mediante el mecanismo de crecimiento de reacción-difusión, entre la superficie del acero y los átomos de aluminio inmediatamente contiguo a éste [284]. Para que se de el crecimiento sobre la superficie del acero, se

han de depositar o adsorber sobre la superficie, átomos de aluminio que provienen de los precursores gaseosos.

Se puede estudiar la energía libre de Gibbs de varias reacciones entre los precursores gaseosos para originar aluminio sobre la superficie del acero. Entre ellas destacan las reacciones tanto de descomposición como de reducción con hidrógeno. Se estudian las reacciones de aquellos precursores cuya presión parcial a las temperaturas de trabajo resultan ser las mayores:



En la figura IVb.7 se muestra la energía libre de Gibbs de reacción en función de la temperatura para estas reacciones.

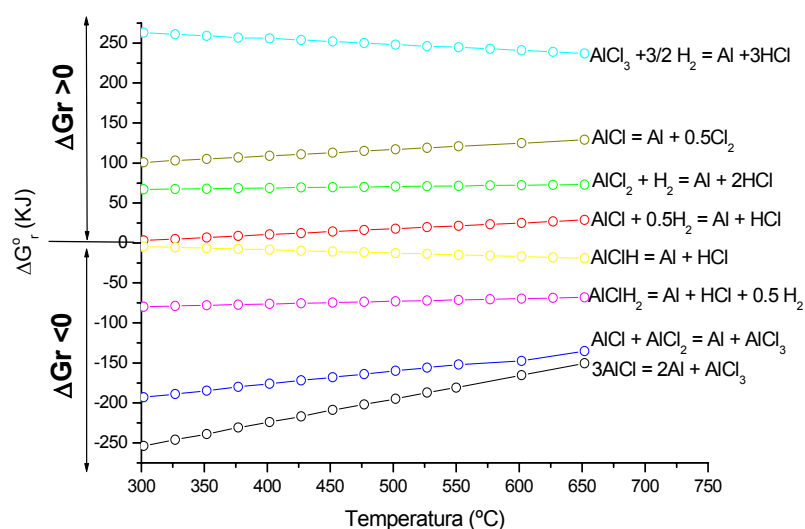


Figura IVb.7. Energía libre de Gibbs de reacción en función de la temperatura para las posibles reacciones de obtención de aluminio en el proceso CVD-FBR.

Según la gráfica de la figura IVb.7, las reacciones de reducción con hidrógeno propuestas, IVb.17, IVb.18 y IVb.19, presentan energías libres de Gibbs positivas, por lo tanto no van a estar favorecidas en el rango de temperaturas de los ensayos CVD-FBR. Solamente la reacción de reducción con hidrógeno del AlCl, que tiene una energía libre Gibbs de reacción, aunque positiva, no más de 25kJ a 550°C, pudiera contribuir a la deposición del aluminio.

Por el contrario, las reacciones de descomposición presentan energías libres de Gibbs negativas, como la de descomposición de los compuestos AlClH₂ Y AlCl según las reacciones IVb.21 y IVb.22. Los valores de energías libres de Gibbs son relativamente pequeños (alrededor de -60 kJ/mol), pero negativos, con lo que estas reacciones están favorecidas.

Pero son las reacciones de obtención de aluminio a partir de la descomposición del AlCl y AlCl₂, IVb.23 y IVb.24 las presentan las energías libres de Gibbs de reacción más negativas, y por lo tanto el que se produzcan esas reacciones está muy favorecido. En la tabla IVb.II se detallan los valores de las energías libres de Gibbs de reacción a las temperaturas de 520, 550 y 580°C.

Tabla IVb.II. Energías libres de Gibbs de reacción a 520, 550 y 580°C de las reacciones de obtención de aluminio a partir de la descomposición de precursores gaseosos.

| <i>Reacción</i> | | $\Delta G_{520^{\circ}C}$ (kJ/mol) | $\Delta G_{550^{\circ}C}$ (kJ/mol) | $\Delta G_{580^{\circ}C}$ (kJ/mol) |
|---|--------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| AlCl + AlCl ₂ ⇌ Al + AlCl ₃ | IVb.23 | -157 | -152 | -147 |
| 3AlCl ⇌ 2Al + AlCl ₃ | IVb.24 | -170 | -181 | -192 |

Se pueden considerar, por tanto, los precursores de la deposición de aluminio en la superficie del sustrato aquellos que, en las reacciones de obtención de aluminio, se ha comprobado que tienen energías libres de Gibbs de reacción negativas, como son los compuestos AlClH₂, AlCl, AlCl y AlCl₂. Entre estos compuestos cabe destacar el AlCl, debido a que la reacción de descomposición IVb.24 es la que presenta una energía libre de Gibbs más negativa, y por lo tanto es la reacción más favorable de entre las estudiadas.

A parte de considerar las energías libres de Gibbs de reacción también es importante el conocer la presión parcial de estos compuestos en las condiciones de trabajo, por ejemplo, a la temperatura de 550°C, las presiones parciales de AlCl y AlCl₂ son del orden de 10⁻⁵ y 10⁻⁸ atmósferas respectivamente (para una relación de gases reactivos H₂/HCl de 1/20), mientras que para los precursores AlClH y AlClH₂ son del orden de 10⁻¹¹ y 10⁻⁸ atmósferas, respectivamente, con lo que la formación del aluminio provendrá en mayor medida de la descomposición del compuesto AlCl según la reacción IVb.24.

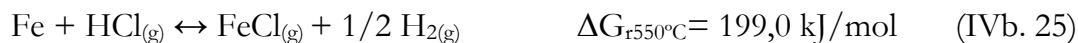
Por lo tanto, la reacción IVb.24 es probablemente la que mayormente contribuya a la formación del aluminio, ya que es la que está más favorecida. Por otro lado, la cantidad de este gas es muy superior a la de los otros precursores cuyas energías libres de Gibbs de reacción para la obtención de aluminio eran negativas.

Se puede considerar por tanto que el precursor principal del proceso CVD-FBR es el compuesto AlCl a través de su descomposición en aluminio y AlCl₃, proceso muy influenciado por la temperatura de trabajo. En este caso, y desde el punto de vista de la termodinámica, un incremento de la temperatura del proceso la deposición de aluminio será mayor. Por un lado, un aumento de temperatura favorece la generación del precursor AlCl, aumentando su presión parcial, y por otro, al aumentar la temperatura la energía de Gibbs de reacción de la descomposición de AlCl para obtener aluminio se va haciendo más negativa, con lo que la reacción se verá más favorecida.

IVb.2.5. INFLUENCIA DEL SUBSTRATO EN LA COMPOSICIÓN DE LA FASE GAS.

Durante el proceso CVD-FBR, se produce la reacción de los gases activadores HCl y H₂ con el aluminio sólido que constituye parte del lecho fluidizado, dando lugar a la generación de los precursores gaseosos. Dentro del reactor, en el lecho fluidizado, se encuentran suspendidas las muestras a recubrir, con lo cual, a parte de estar en contacto con los gases precursores del proceso y depositarse el recubrimiento de aluminio, el gas activador también puede reaccionar con los sustratos y producirse en ellos pérdida de elementos de aleación.

Las reacciones que pueden producirse con más facilidad son las de pérdida de elementos de aleación en forma de cloruros volátiles. Las reacciones que se proponen son las siguientes:



En la figura IVb.8 se ha representado la variación la energía libre de Gibbs de reacción con la temperatura, para cada una de las reacciones anteriores.

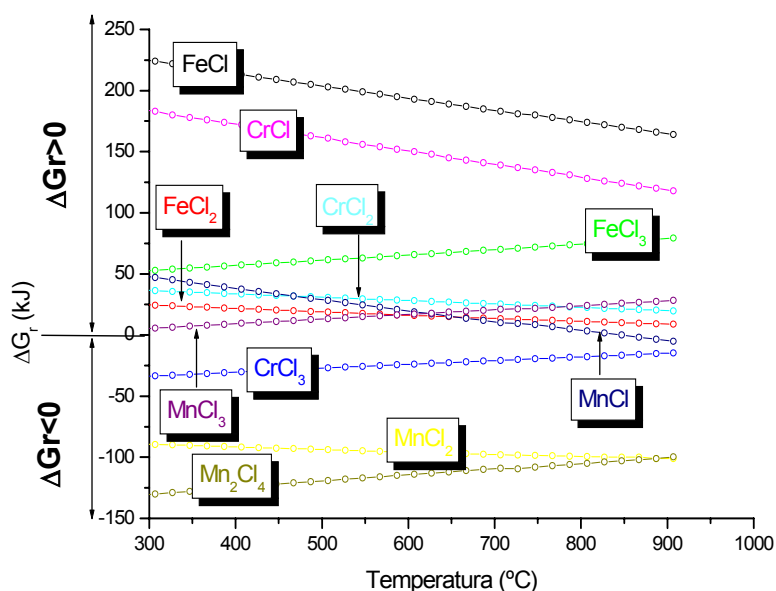


Figura IVb.8. Energía libre de Gibbs de reacción en función de la temperatura para algunas de las reacciones que suceden en la reacción del sustrato con los gases activadores.

De los valores de la energía libre de Gibbs de reacción se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Las reacciones de formación de cloruros de hierro no están favorecidas en el rango de temperaturas seleccionadas. Induce a pensar que, en las condiciones de la reacción CVD, se espera una pérdida muy leve de hierro del sustrato por formación del cloruro FeCl_2 , ya que es el que se forma a partir de una reacción cuya energía libre de Gibbs de reacción es baja ($\Delta G_{\text{r}550^\circ\text{C}} = 17,6 \text{ kJ/mol}$).
- Según la energía de Gibbs de reacción, la pérdida de cromo del sustrato está favorecida al formarse el CrCl_3 ($\Delta G_{\text{r}550^\circ\text{C}} = -25,7 \text{ kJ/mol}$). Si se produce la pérdida de cromo será probablemente a través de esta reacción.
- Finalmente, las reacción es más favorecidas son de formación de cloruros de manganeso, especialmente la formación de MnCl_2 y su dímero Mn_2Cl_4 ($\Delta G_{\text{r}550^\circ\text{C}} = -94,7 \text{ kJ}$ y $\Delta G_{\text{r}550^\circ\text{C}} = -117,0 \text{ kJ}$ respectivamente).

Se espera, por lo tanto, que durante el proceso de deposición el sustrato se ataque y pierda elementos de aleación, principalmente manganeso.

Con el fin de facilitar el estudio se va a estudiar el efecto de los gases activadores del proceso CVD sobre una aleación base más sencilla que los aceros sobre los que se centra la experimentación y considerando, en un principio, solamente la interacción de esta aleación con los gases reactivos HCl y H_2 , eliminando el aluminio sólido. La composición de la fase gas es similar a la utilizada en el estudio de la generación de los precursores gaseosos. La composición atómica de la aleación será:

- Fe: 0,5 moles
- Cr: 0,05 moles
- Mn: 0,0025 moles

Hay que tener en cuenta que, en este tipo de cálculos, el programa Thermo Calc considera los elementos sólidos independientes y no formando parte de una aleación. Con el fin de minimizar este defecto, se han eliminado, de la base de datos adecuada, las formas alotrópicas del manganeso sólido. La figura IVb.9 representa la variación de la presión parcial de los componentes de la fase gas al simular la interacción de los gases y el sustrato en el proceso CVD.

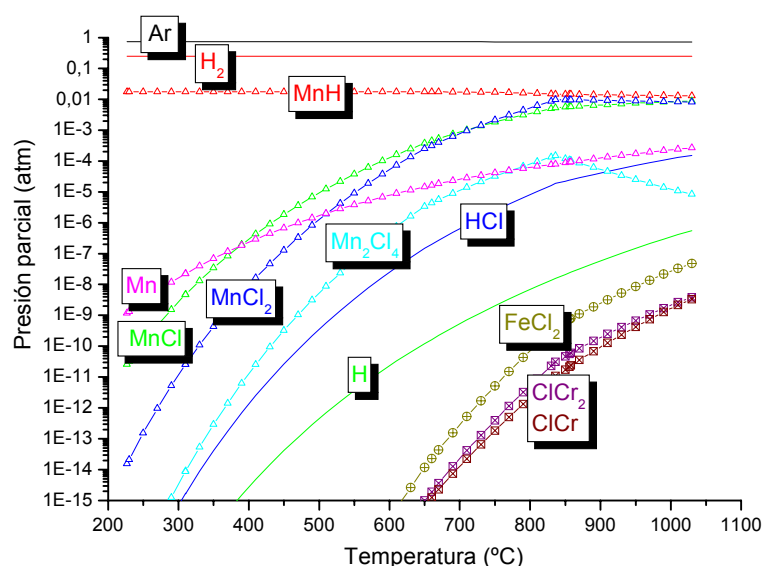


Figura IVb.9. Variación de la presión parcial de los compuestos que se generan en la interacción del sustrato con los gases en el proceso CVD-FBR.

Según la figura IVb.9, se produce una reactividad apreciable del manganeso con formación de cloruros de manganeso y del hidruro MnH. Por otro lado, compuestos clorados de hierro y cromo solamente se forman en cantidades mayores de 10^{-15} atmósferas, a temperaturas superiores a los 600°C .

El hecho de que en la simulación termodinámica la presión parcial de los compuestos de manganeso sea relativamente elevada no implica que en el proceso CVD el sustrato vaya a perder todo el manganeso que lleva incorporado como elemento de aleación, ya que al estar dentro de una red cristalina. Por otro lado, la superficie específica de reacción del sustrato con respecto a la de las partículas de aluminio sólido es mucho menor. Los gases reactivos reaccionarán preferentemente con el aluminio, y en menor medida con la superficie del sustrato con la posible pérdida de elementos de aleación, principalmente de manganeso.

IVb.3. EXPOSICIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.

IVb.3.1. VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA DE DEPOSICIÓN.

La temperatura es un parámetro fundamental en los procesos de CVD-FBR, ya que en varias de las etapas de la deposición están activadas térmicamente, desde la generación de los precursores gaseosos, hasta el crecimiento de las fases que compone el recubrimiento, en la que están implicados fenómenos de reacción-difusión [284].

Como se ha comentado en el epígrafe IVb.2.2.2, la influencia de la temperatura de operación queda reflejada en la primera de las etapas del proceso de deposición, la generación de los precursores gaseosos. El valor de la energía de formación de las especies gaseosas es dependiente de la temperatura, y por lo tanto también el que sean más o menos favorables. Por otra parte, la presión parcial de los precursores del proceso CVD-FBR se ve también muy influenciada con la variación de la temperatura de operación, aumentando su presión parcial al hacerlo la temperatura.

En la deposición de aluminio a partir de los precursores del proceso, la temperatura de operación influye en varias de las etapas del proceso:

- Por un lado, los fenómenos de transporte de los precursores a través de la capa límite desde la fase gaseosa hasta la superficie del material son dependientes de la temperatura, la velocidad de transferencia de materia es inversamente proporcional a la temperatura (Eq. I 10). Al estar la muestra inmersa en un lecho fluidizado, la velocidad de transferencia de masa es elevada y la resistencia que opone la capa límite al transporte de materia se ve disminuida, pero seguirá siendo dependiente de la temperatura.
- Una vez llegado el precursor a la superficie del material, se producen los procesos de adsorción y difusión superficial, cuya variación es directamente proporcional a la temperatura [160].
- Ya en la superficie del sustrato, la descomposición de los precursores para dar lugar a átomos de aluminio también tiene una dependencia con la temperatura de operación.

- Finalmente, el crecimiento de la capa de recubrimiento se produce por un mecanismo de reacción-difusión, el cual está influenciado por la temperatura siendo su dependencia exponencial, si el control del proceso es por difusión o lineal, cuando es por reacción química.

Viendo que el proceso de obtención de recubrimientos de aluminio mediante la técnica CVD-FBR es tan dependiente de la temperatura, resulta interesante comenzar el estudio de los recubrimientos de aluminio sobre los diferentes sustratos analizando la influencia de ésta en la deposición y en los recubrimientos obtenidos. Para ello se seleccionaron tres temperaturas 520, 550 y 580°C, siendo en todos los casos el tiempo de deposición 90 minutos y utilizando una relación de gases activadores HCl/H₂ de 1/20. Los recubrimientos se realizaron sobre los sustratos P-91, P-92, HCM12A y AISI 430.

IVb.3.1.1. Dependencia de los precursores gaseosos con la temperatura.

Tal y como se ha explicado en el capítulo correspondiente a la simulación termodinámica del proceso CVD (capítulo IVb.2.2), un incremento de la temperatura implica un aumento en las presiones parciales de los precursores del proceso de aluminización mediante CVD-FBR (figura IVb.3). En la tabla IVb.III se recogen las presiones parciales en el equilibrio químico de los principales precursores de la deposición de aluminio, AlCl y AlCl₂, a tres temperaturas diferentes.

Tabla IVb.III. Presiones parciales en el equilibrio a diferentes temperaturas de los precursores reales del proceso CVD, siendo HCl/H₂ = 1/20.

| <i>Precursor (Pp atm.)</i> | <i>Temperatura (°C)</i> | | |
|--------------------------------|-------------------------|------------|------------|
| | <i>520</i> | <i>550</i> | <i>580</i> |
| AlCl | 1,23 E-05 | 2,39 E-05 | 5,05 E-05 |
| AlCl₂ | 1,80 E-08 | 3,76 E-08 | 9,02 E-08 |

Según la tabla IVb.III, para las temperaturas estudiadas, una variación de solamente 60°C en la temperatura de deposición, implica que la presión parcial del precursor principal, AlCl, se ha multiplicado por cuatro, manteniendo la relación de gases HCl/H₂ constante. Este aumento de la presión parcial del AlCl origina una mayor

cantidad de moléculas de AlCl en la atmósfera de reacción, las cuales pueden interaccionar con la superficie del sustrato para dar lugar al recubrimiento de aluminuro de hierro. Con lo cual, teniendo en cuenta solamente la mayor cantidad de precursores en el sistema, cabe esperar que la cantidad de aluminio depositado y por lo tanto, los espesores de recubrimientos obtenidos a temperaturas elevadas, sean mayores.

IVb.3.1.2. Exposición de resultados.

Se presentan a continuación los resultados obtenidos al llevar a cabo el estudio de la influencia de la temperatura en los recubrimientos de aluminio sobre aceros ferrítico-martensíticos y el acero inoxidable ferrítico AISI 430. En la tabla IVb.IV se presentan los valores de los espesores encontrados en los recubrimientos realizados a las tres temperaturas de ensayo, 520, 550 y 580°C utilizando una relación de gases activadores HCl/H₂ 1/20 durante un tiempo de deposición de 90 minutos.

Tabla IVb.IV. Espesores de los recubrimientos obtenidos para diferentes temperaturas utilizando HCl/H₂ =1/20 durante 90 minutos.

| <i>Material</i> | <i>Espesor (μm)</i> | | |
|-----------------|---------------------|--------------|--------------|
| | <i>520°C</i> | <i>550°C</i> | <i>580°C</i> |
| HCM12 A | 2,0 | 4,2 | 9,5 |
| P -91 | 2,3 | 5,2 | 8,5 |
| P -92 | 1,9 | 5,2 | 8,7 |
| AISI 430 | 2,2 | 7,3 | 10,0 |

Estos resultados confirman que, sobre los cuatro aceros estudiados, al aumentar la temperatura de deposición también lo hace el espesor del recubrimiento, llegando a obtener espesores, tras la deposición a 580°C, de hasta 10 μm, al utilizar el acero AISI 430 como sustrato.

A continuación se presentan los resultados correspondientes a la caracterización de los recubrimientos al utilizar las tres temperaturas seleccionadas, agrupándose según el material base utilizado.

IVb.3.1.2.1. Influencia de la temperatura en los recubrimientos de aluminio sobre el acero P-91.

Se llevó a cabo el estudio de la deposición de aluminio sobre el acero P-91 y su dependencia con la temperatura. La figura IVb.10 muestra los cortes transversales realizados a los recubrimientos depositados, utilizando las tres temperaturas seleccionadas, 520, 550 y 580°C y la relación de gases $\text{HCl}/\text{H}_2 = 1/20$ durante un tiempo de deposición de 90 minutos.

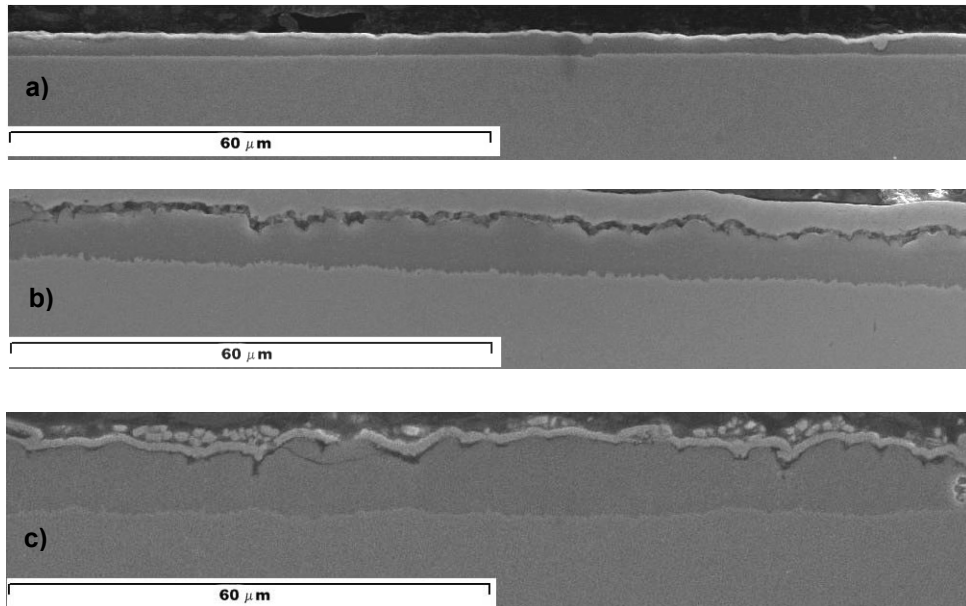


Figura IVb.10. Imágenes obtenidas por SEM de los recubrimientos obtenidos sobre el acero P-91 utilizando una relación de gases HCl/H_2 de 1/20 durante 90 minutos a a) 520°C, b) 550°C y c) 580°C.

Los recubrimientos realizados sobre el acero P-91 a las tres temperaturas de estudio son uniformes, compactos y con ausencia de grietas transversales o poros.

Se distingue una mayor rugosidad superficial en los recubrimientos realizados a mayores temperaturas, de aproximadamente 2-3 μm , a modo de crestas y valles. Sin embargo, cuando la temperatura de deposición es de 520°C, la superficie de la capa se presenta mucho más lisa.

Otro aspecto a destacar en los recubrimientos es la morfología de la interfase recubrimiento/substrato. Como se observa en la imagen de la figura IVb.10, ésta presenta irregularidades con introducción del material base en el recubrimiento y viceversa. La morfología serrada de la interfase puede ser debida al tipo de

mecanismo de crecimiento (mediante procesos de reacción-difusión) del recubrimiento.

Para identificar las especies cristalinas que se han formado en los recubrimientos se han realizado análisis de difracción de rayos X; en la figura IVb.11 se muestran los difractogramas obtenidos.

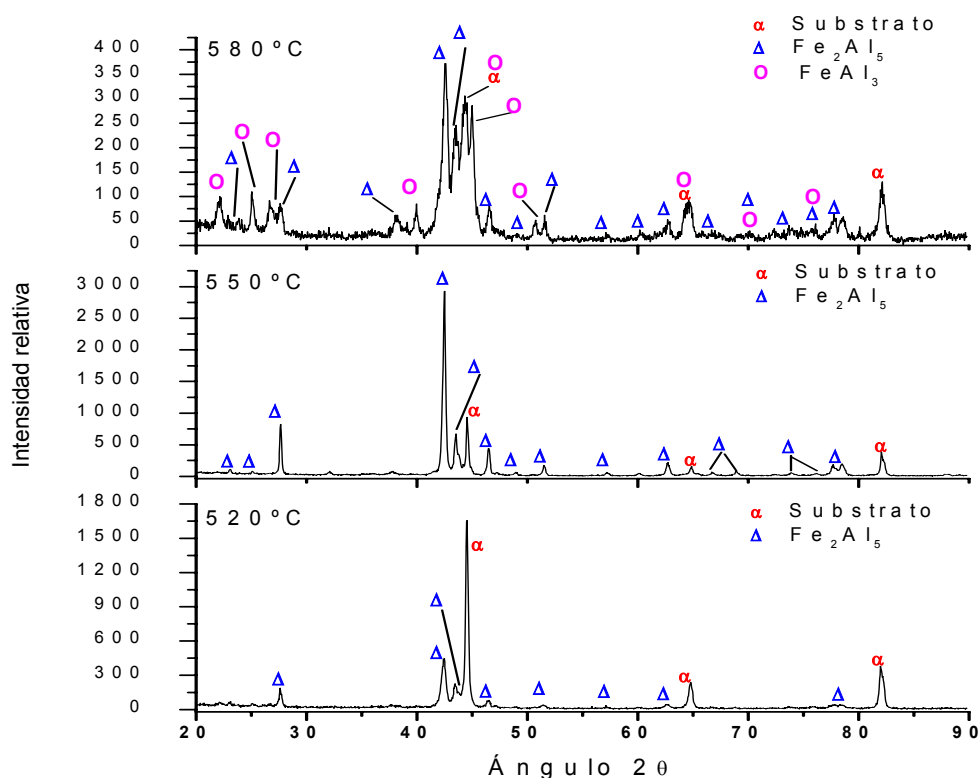


Figura IVb.11. Difractogramas realizados a las muestras de P-91 recubiertas con aluminio durante 1 hora 30 minutos a 520, 550 y 580°C y la relación de gases $\text{HCl}/\text{H}_2=1/20$.

Se identificaron los diferentes compuestos formados en los recubrimientos utilizando las fichas del *International Centre of Diffraction Data (JCPDS)* correspondientes a las fases Fe_2Al_5 n° 47-1436 [285], FeAl_3 ($\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$) n° 29-0042 [286] y n° 01-1265 [287] así como la del hierro α n° 74-39896 [288], que corresponde al sustrato.

Según el análisis de DRX, se han identificado los picos correspondientes al material base (hierro- α) y al compuesto intermetálico Fe_2Al_5 , en las muestras recubiertas a 520 y 550°C. En la muestra recubierta a 580°C se ha identificado además la fase FeAl_3 .

Se analizaron las muestras mediante DRX con incidencia rasante, y así evitar los máximos de difracción del sustrato y aumentar la intensidad de las reflexiones de las fases que forman el recubrimiento. Como ejemplo, en la tabla IVb.V se presentan los ángulos de difracción, distancias interplanares e intensidades de los picos que se obtienen, así como su asignación a la fase intermetálica correspondiente, realizado a la muestra recubierta a la temperatura de 550°C.

Tabla IVb.V. Resultados del análisis de DRX con incidencia rasante del recubrimiento realizado a 550°C sobre P-91

| <i>Ángulo de difracción [°2θ.]</i> | <i>Distancia interplanar [Å]</i> | <i>Intensidad relativa [%]</i> | <i>Fase</i> |
|--|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| 17,9940 | 4,92981 | 73,82 | Fe ₂ Al ₅ |
| 23,1788 | 3,83748 | 21,59 | Fe ₂ Al ₅ |
| 27,7826 | 3,21116 | 100,00 | Fe ₂ Al ₅ |
| 42,5436 | 2,12501 | 31,09 | Fe ₂ Al ₅ |
| 43,7358 | 2,06810 | 30,36 | Fe ₂ Al ₅ |

En los recubrimientos realizados a 520 y a 550°C, no se identifica la fase FeAl₃ mediante la difracción con incidencia rasante, por lo tanto se puede decir que estos recubrimientos están formados únicamente por la fase Fe₂Al₅.

Una vez identificadas las fases que constituyen los recubrimientos, se realizaron microanálisis EDX a lo largo de una línea perpendicular a éstos. Mediante esta técnica de caracterización se obtienen perfiles de composición, a partir de los cuáles, según la distribución y cantidad de los elementos, se pueden distribuir las zonas en las que se encuentren las fases identificadas mediante DRX; aun siendo esta técnica semicuantitativa, el estudio de la distribución de los elementos sí aporta información fiable a cerca de la distribución de las fases. En la figura IVb. 12 se presentan los perfiles en línea obtenidos*.

* En estos perfiles de composición, como en otros que se van a utilizar en la presente investigación, aparece el elemento níquel, aun sin ser un elemento mayoritario del material base ni aparecer en el recubrimiento. Es debido al recubrimiento posterior que se le aplica a las muestras recubiertas para evitar el deterioro del recubrimiento durante la preparación metalográfica. Este elemento no se ha de tener en cuenta al analizar los resultados.

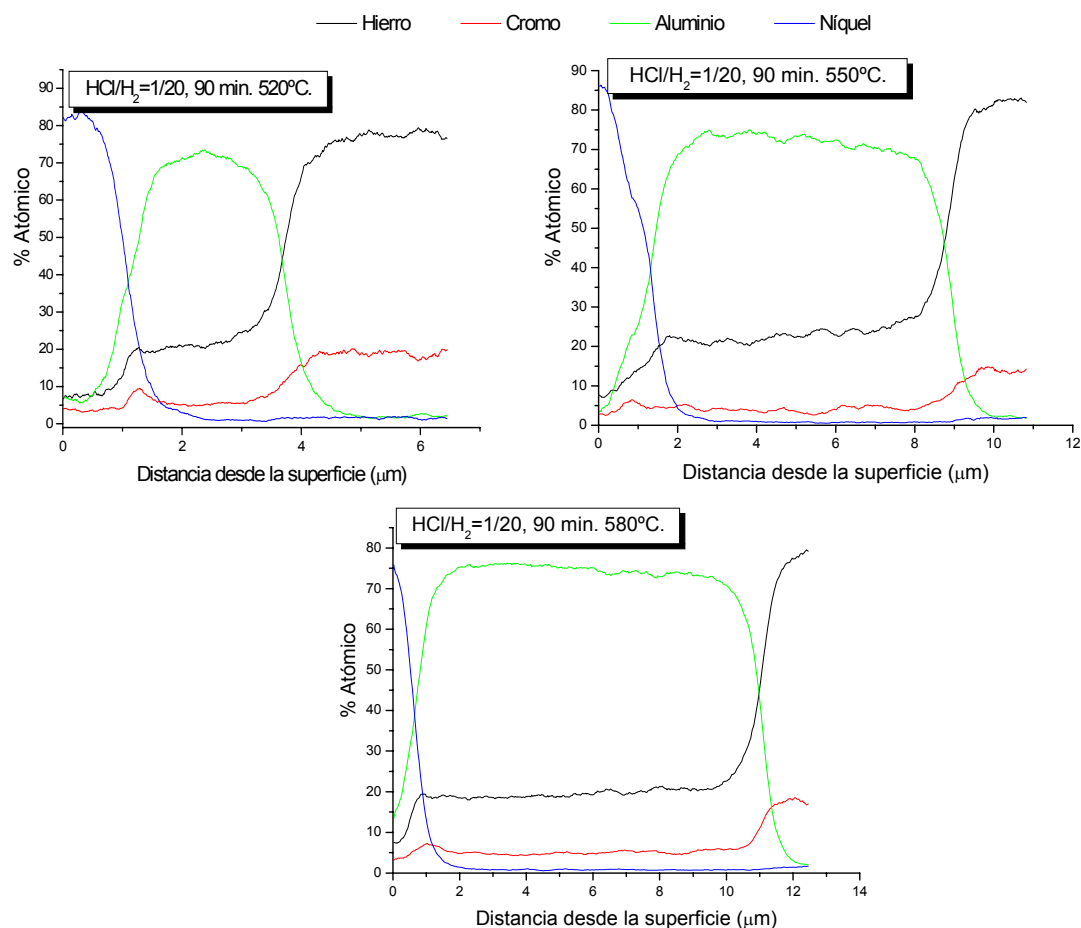


Figura IVb.12. Microanálisis EDX en línea de los recubrimientos sobre P-91 utilizando una relación $\text{HCl}/\text{H}_2 = 1/20$ durante 90 minutos a las temperaturas de 520, 550 y 580°C.

Se distingue que sobre los tres recubrimientos existen zonas con una mayor cantidad de aluminio; en el caso del recubrimiento obtenido a 520°C esta zona se encuentra en el centro, mientras que en los realizados a 550 y 580°C el enriquecimiento en aluminio se sitúa en la zona externa.

- En el recubrimiento realizado a 520°C, las cantidades de aluminio oscilan entre 70-73 % atómico. Esta concentración atómica se corresponde con la fase Fe_3Al_5 , y aunque existe un enriquecimiento en la zona central no es posible asegurar que en esa región se haya formado la fase FeAl_3 , ya que mediante DRX no se detectó. Se deduce que, siempre refiriéndose a los datos obtenidos mediante EDX, una la cantidad de aluminio de 73% no es suficiente para que se produzca la formación de la fase FeAl_3 .
- Por otro lado, en las muestras ensayadas a 550 y 580°C, la parte exterior es la que presenta una incorporación de aluminio mayor. Para el caso de 550°C, los porcentajes de aluminio oscilan entre 74-70% atómico, mientras que

cuando el recubrimiento se realizó a 580°C, éstos aumentan hasta los valores de 76-73%.

- En el recubrimiento realizado a 550°C solamente se obtiene una fase intermetálica, deduciendo que un enriquecimiento en aluminio del 74% no es suficiente para la presencia de la fase FeAl_3 .
- Sin embargo, en el obtenido a 580°C, la fase FeAl_3 se encuentra en aquellas zonas de mayor concentración de aluminio (76%), en la parte externa, mientras que la fase Fe_2Al_5 se ha formado en la región interior.

Tanto los recubrimientos formados por el intermetálico Fe_2Al_5 como los formados por el Fe_2Al_5 y el FeAl_3 , tienen cromo en su composición. Según los perfiles de composición de la figura IVb.12, la incorporación de cromo en el recubrimiento se produce en cantidades alrededor del 4,5% atómico. Este cromo está incorporado en forma de solución sólida en el recubrimiento. Las fases que componen los recubrimientos de aluminio sobre el P-91 son por tanto los compuestos $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$ y $(\text{Fe,Cr})\text{Al}_3$.

En el análisis microscópico se observó que los recubrimientos realizados a 550 y 580°C, presentaban unos precipitados de color claro y morfología circular, de pequeño tamaño y dispersos a lo largo del recubrimiento. En la figura IVb.13 se muestra un detalle del recubrimiento realizado sobre el P-91 a 550°C en el que se aprecian los precipitados señalados.

Tabla IVb.VI. Composición en la zona de precipitados del recubrimiento.

| <i>Elemento</i> | <i>% Atómico</i> |
|-----------------|------------------|
| Fe | 23 |
| Al | 67 |
| Cr | 10 |

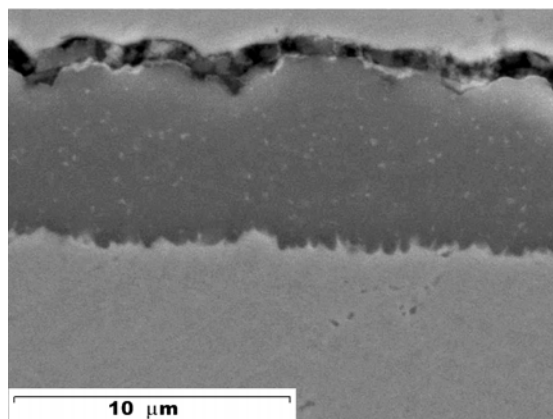


Figura IVb.13. Imagen SEM mostrando un detalle del recubrimiento realizado a 550°C durante 90 minutos sobre el acero P-91.

En la tabla IVb.VI se presenta la composición obtenida por microanálisis EDX puntual sobre uno de los precipitados. Hay que hacer notar que, al analizar conjuntamente el precipitado y parte de la matriz del intermetálico Fe_2Al_5 la composición obtenida no será la del precipitado. Pero se observa que la concentración en cromo es mayor que en la matriz, un 10% atómico frente al 4,5 % obtenido en el perfil en línea. Estos precipitados son ricos en cromo, posiblemente de Al_8Cr_5 , como se discutirá posteriormente [82, 289].

IVb.3.1.2.2. Influencia de la temperatura en los recubrimientos de aluminio sobre el acero P-92.

Los recubrimientos obtenidos sobre el acero P-92 para las temperaturas de 520, 550 y 580°C se presentan en la figura IVb.14. Se observa que la deposición a 520°C no ha originado una capa de buena calidad, ya que existen zonas sin recubrir, bien por una mala deposición o por desprendimiento. Sin embargo, cuando la deposición se realiza a mayores temperaturas, las capas que se obtienen son continuas y homogéneas. En el recubrimiento ensayado 580°C (figura IVb.14.c) aparecen, de forma muy puntual y no representativa, poros de unos 2 μm de diámetro en la región intermedia. Estos poros pueden haber sido originados por la acción de gases de la reacción CVD ocluidos en el recubrimiento.

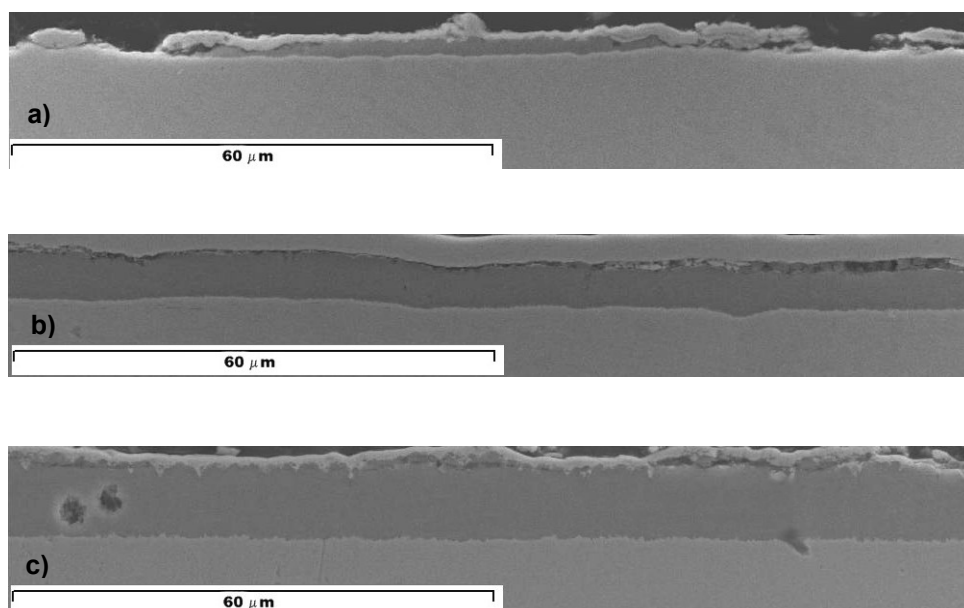


Figura IVb.14. Imágenes SEM de los recubrimientos de Al obtenidos sobre el acero P-92 utilizando una relación de gases HCl/H_2 de 1/20 durante 90 minutos a a) 520°C, b) 550°C y c) 580°C.

Mediante DRX se han identificado las fases constituyentes de los recubrimientos (figura IVb.15). Los recubrimientos realizados a 520 y 550°C están formados por la fase Fe_2Al_5 , mientras que el obtenido a 580°C se constituye de Fe_2Al_5 y FeAl_3 , este último solamente detectado por DRX con incidencia de ángulo rasante.

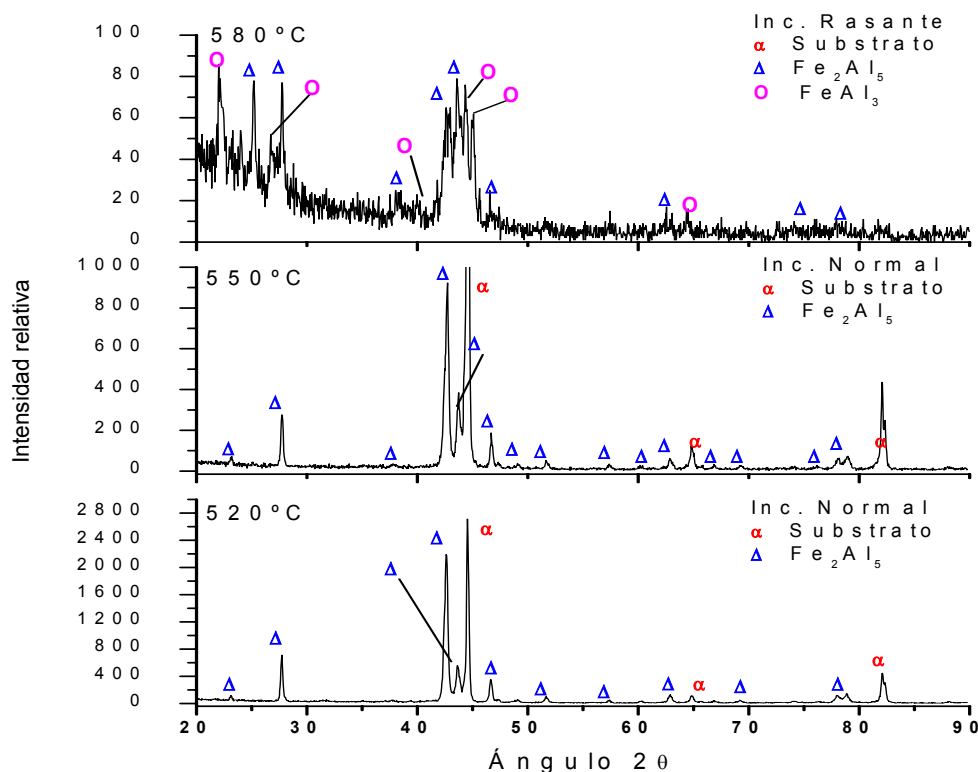


Figura IVb.15. Difractogramas realizados a las muestras de P-92 recubiertas con aluminio durante 1 hora 30 minutos y la relación de gases $\text{HCl}/\text{H}_2=1/20$ a 520, 550 (incidencia normal) y 580°C (incidencia rasante).

Los microanálisis EDX realizados (figura IVb.17) revelan de nuevo un perfil prácticamente plano de concentraciones en la zona del recubrimiento, aunque con variaciones de composición, siendo los intervalos de concentración de aluminio:

- Recubrimientos realizados a 520°C. La cantidad de aluminio depositado es de 72,6% atómico. El análisis EDX puntual se recoge en la figura IVb.16, con las composiciones atómicas registradas. La cantidad de aluminio es la correspondiente a la formación de una única fase Fe_2Al_5 .
- Recubrimientos a 550°C. La cantidad de aluminio oscila entre el 75-73% atómico, correspondiente únicamente a la fase Fe_2Al_5 , aunque exista alguna zona de enriquecimiento en aluminio.
- Recubrimiento realizado a 580°C. El intervalo de composición de aluminio se encuentra entre 76-74% atómico. Las fases Fe_2Al_5 y FeAl_3 se distribuyen siguiendo el perfil del aluminio, las regiones de mayor cantidad de aluminio son donde se encuentra la fase FeAl_3 .

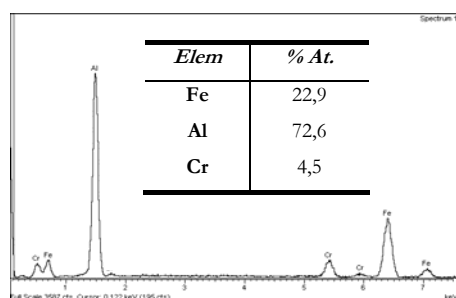


Figura IVb.16. Microanálisis EDX puntual en el recubrimiento de Al sobre el acero P92 realizado a 520°C.

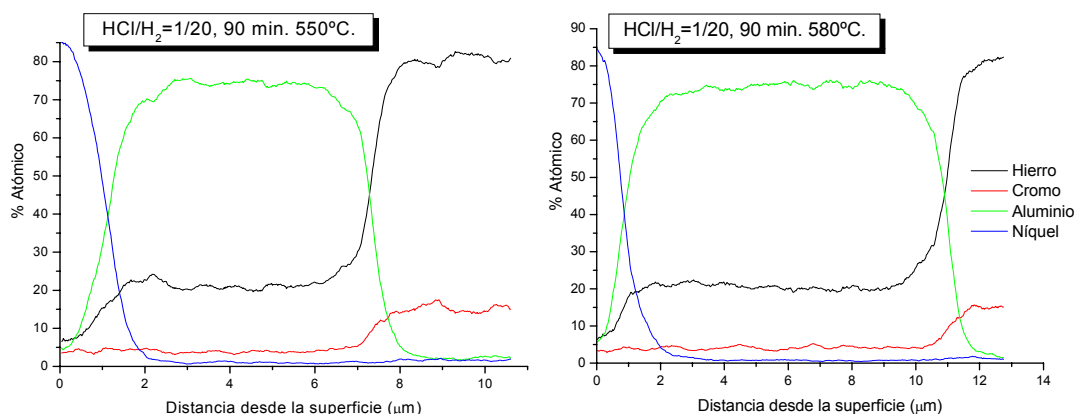


Figura IVb.17. Microanálisis EDX en línea de los recubrimientos sobre P-92 utilizando una relación $HCl/H_2=1/20$ durante 90 minutos a las temperaturas de 550 y 580°C.

Al igual que en los recubrimientos sobre el acero P-91, en estos realizados sobre el acero P-92, se produce la incorporación del cromo en el recubrimiento en cantidades alrededor del 4,5% atómico. En los recubrimientos realizados a 550 y 580°C, se observó también la aparición de precipitados ricos en cromo, siendo más acusada en la zona cercana al material base. La figura IVb.18 muestra un detalle del recubrimiento obtenido a 580°C en el que se observan estos precipitados. En los recubrimientos sobre el acero P-92 la interfase recubrimiento-substrato también presenta una morfología a modo de crestas y valles.

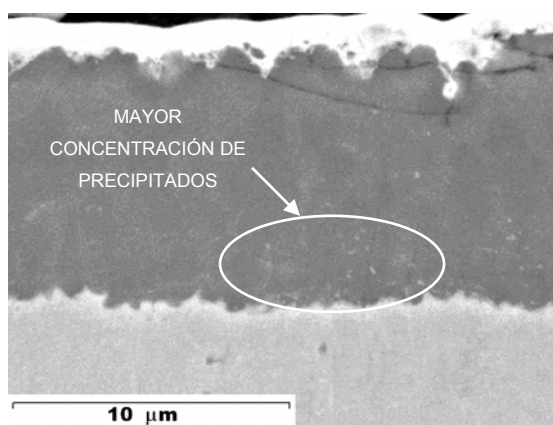


Figura IVb.18. Imagen obtenida por SEM mostrando un detalle del recubrimiento realizado a 580°C durante 90 minutos sobre el acero P92.

IVb.3.1.2.3. Influencia de la temperatura en los recubrimientos de aluminio sobre el acero HCM12 A.

La figura IVb.19 muestra las imágenes de SEM de los recubrimientos realizados sobre el acero HCM12A, utilizando una relación de gases HCl/H₂ de 1/20, durante 90 minutos y a las tres temperaturas seleccionadas, 520, 550 y 580°C.

Al igual que en los casos anteriores, se observan unos recubrimientos compactos, homogéneos y sin grietas transversales ni poros. La rugosidad superficial del recubrimiento es a modo de crestas y valles, sobre todo cuando la temperatura de deposición es de 550 y 580°C.

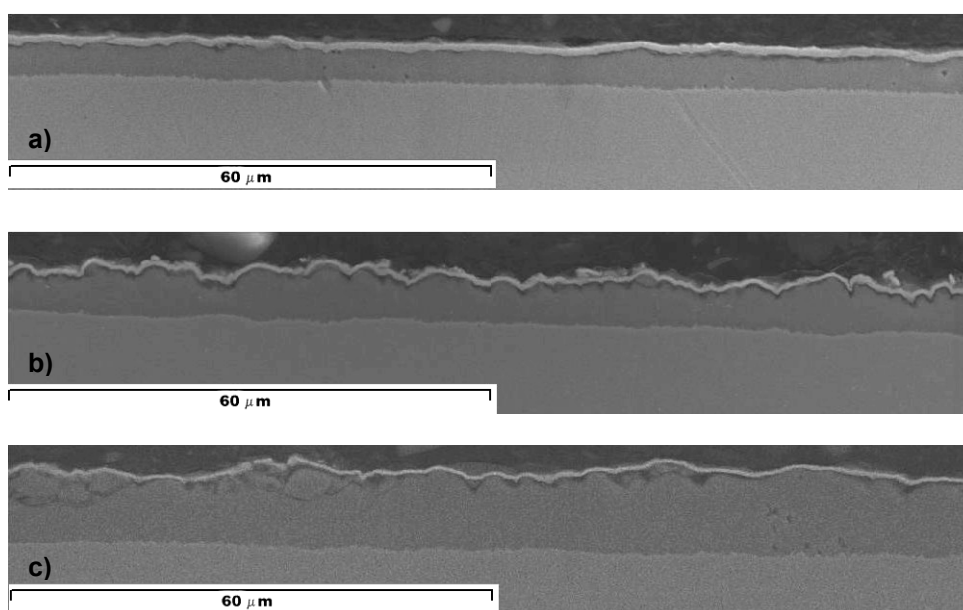


Figura IVb.19. Imágenes obtenidas por SEM de los recubrimientos obtenidos sobre el acero HCM12A utilizando una relación de gases HCl/H₂ de 1/20 durante 90 minutos y a a) 520°C, b) 550°C y c) 580°C.

Con el fin de evaluar las fases que componen los recubrimientos se realizaron análisis de difracción de rayos X. La figura IVb.20 recoge los difractogramas obtenidos.

Según los análisis de DRX, los recubrimientos realizados a las temperaturas de deposición de 550 y 580°C están compuestos por las fases Fe₂Al₅ y FeAl₃, mientras que el que se realizó a menor temperatura sólo está formado por la fase Fe₂Al₅. Se pone de nuevo de manifiesto que, la temperatura no sólo es un parámetro fundamental en la evaluación de cantidad de aluminio depositado a través del

aumento del espesor, sino también en las fases de las que va a estar compuesto el recubrimiento.

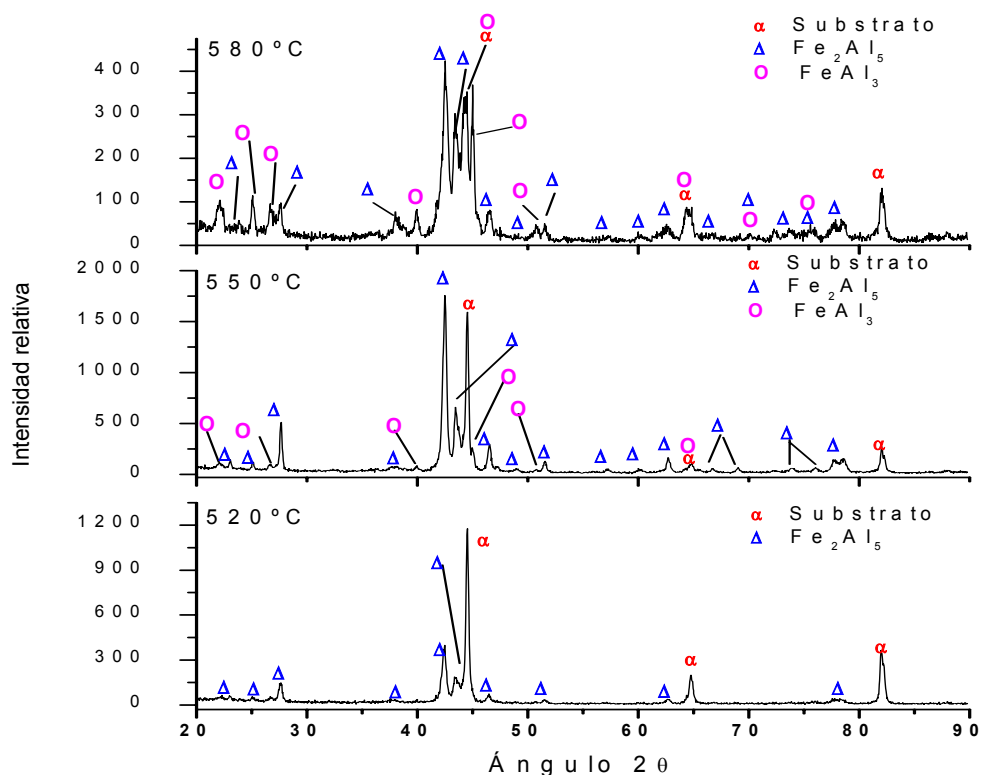


Figura IVb.20. Difractogramas realizados a las muestras del acero HCM12A recubiertas con aluminio durante 1 hora 30 minutos a 520, 550 y 580°C y la relación de gases $HCl/H_2=1/20$.

Para ver la dispersión de las diferentes fases que constituyen los recubrimientos se realizaron los microanálisis EDX en línea (figura IVb.21). Se observa que, aun presentando un perfil plano de composición en la zona del recubrimiento, los tres recubrimientos presentan características diferentes.

- En el recubrimiento realizado a 520°C, la composición atómica del aluminio oscila entre el 74-72%, encontrándose el máximo de composición en el centro del recubrimiento, pero no siendo lo suficientemente elevada como para que aparezca la fase $FeAl_3$. El recubrimiento está formado por el intermetálico Fe_2Al_5 .
- Cuando se analizan las deposiciones realizadas a 550°C y 580°C, los intervalos de composición que se obtienen oscilan entre el 77-74% y 78-74% respectivamente, distinguiéndose la zona exterior más enriquecida en aluminio. La fase $FeAl_3$ se localiza en la región externa, mientras que el Fe_2Al_5 hacia el interior.

En el caso de utilizar el acero ferrítico-martensítico HCM12A como sustrato, la incorporación de cromo en los recubrimientos es superior que al utilizar los aceros P-91 y P-92, debido a la mayor cantidad de este elemento en el material base, alrededor del 4,8% atómico.

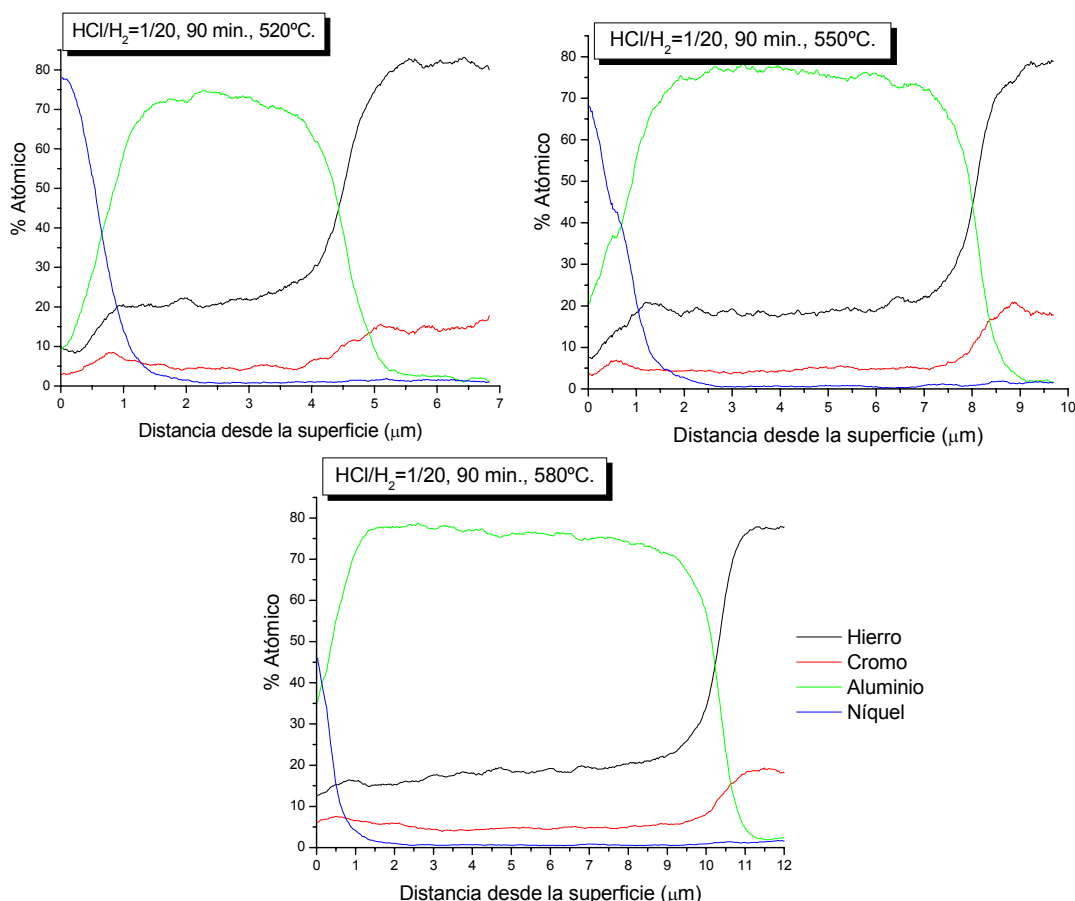


Figura IVb.21. Microanálisis EDX en línea de los recubrimientos sobre el acero HCM12A utilizando una relación $HCl/H_2=1/20$ durante 90 minutos a las temperaturas de 520, 550 y 580°C.

IVb.3.1.2.4. Influencia de la temperatura en los recubrimientos de aluminio sobre el acero AISI 430.

Para poder evaluar de manera más concreta el efecto de la microestructura y los elementos aleantes en los recubrimientos obtenidos, se recubrieron muestras del acero inoxidable ferrítico AISI 430. En la figura IVb.22 se muestran las micrografías correspondientes a los recubrimientos obtenidos utilizando una relación de gases HCl/H_2 de 1/20 a las tres temperaturas estudiadas, 520, 550 y 580°C durante un tiempo de deposición de 90 minutos.

Al igual que en el caso de acero P-92, la capa de aluminuro obtenida a 520°C no es homogénea a lo largo de toda la superficie; sin embargo cuando la temperatura es de

550 y 580°C el recubrimiento sí se presenta homogéneo y compacto. La rugosidad superficial es más acusada a los 580°C, siendo muy débil a los 550 y 520°C.

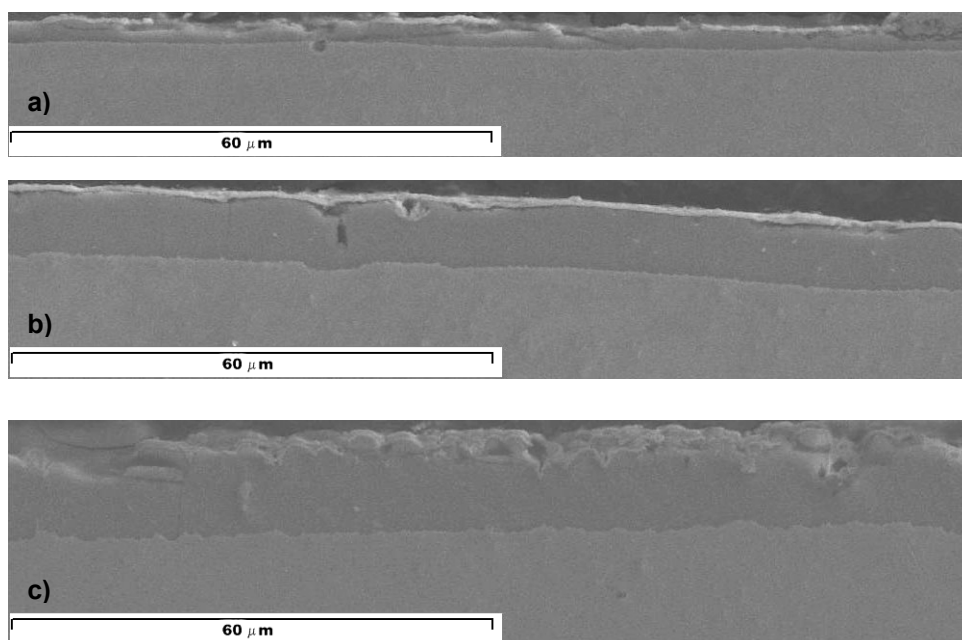


Figura IVb.22. Imágenes obtenidas por SEM de los recubrimientos obtenidos sobre el AISI 430 con una rel. HCl/H₂ de 1/20 durante 90 min. a) 520°C, b) 550°C y c) 580°C.

Mediante DRX, tanto con incidencia normal como rasante, se identifica que la fase que compone los recubrimientos es el intermetálico Fe₂Al₅. En la figura IVb.23 se exhiben los difractogramas con incidencia normal, en los que únicamente se han identificado las reflexiones de la fase Fe₂Al₅ y las del material base, hierro- α .

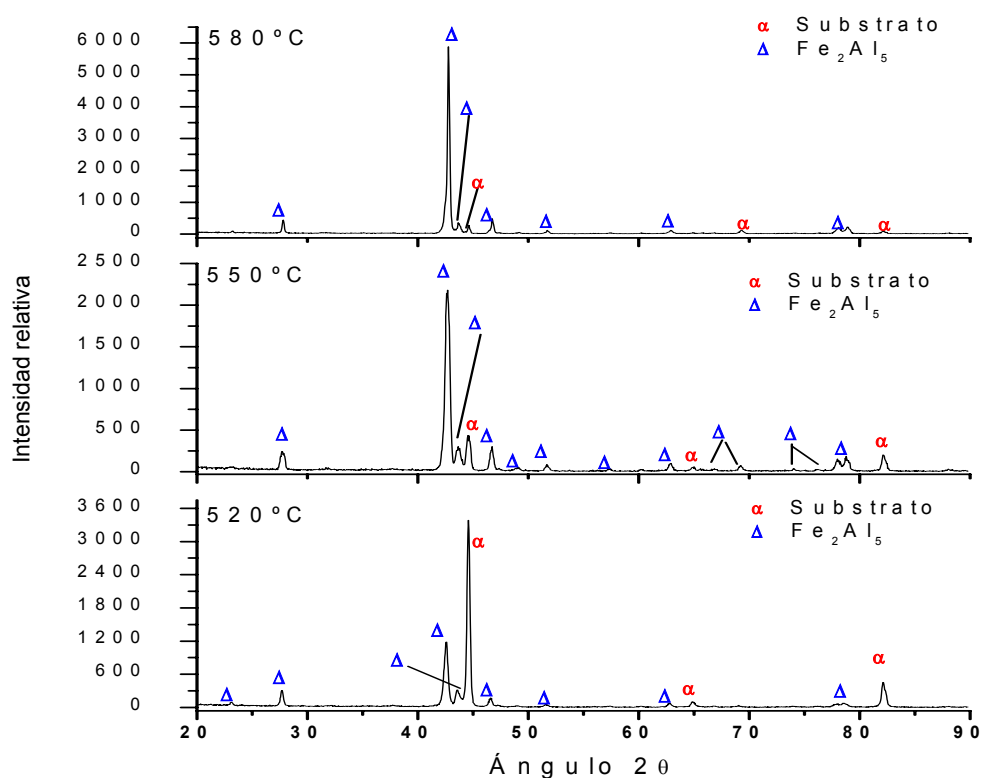


Figura IVb.23. Difractogramas de las muestras del acero inoxidable AISI 430 recubiertas con aluminio durante 90 min a 520, 550 y 580°C y HCl/H₂=1/20.

Los análisis de DRX con incidencia de ángulo rasante realizados a las muestras recubiertas a las temperaturas de 550 y 580°C confirman los resultados de incidencia normal, identificándose únicamente la fase Fe_2Al_5 (figura IVb.24)

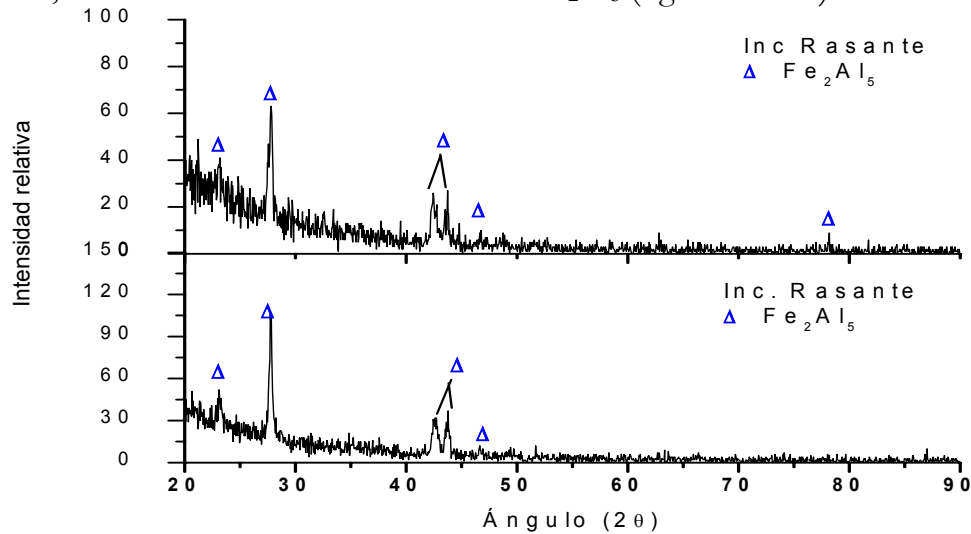


Figura IVb.24. Difractogramas realizados con incidencia rasante en las muestras del acero inoxidable AISI 430 recubiertas a 550 y 580°C.

Los microanálisis EDX en línea muestran perfiles de composición en los que se aprecia un ligero empobrecimiento de aluminio en la zona interna de los recubrimientos. Los valores del contenido atómico en aluminio no superan el 74,5% atómico en los recubrimientos realizados a 550 y 580°C, en el de 520°C, la máxima cantidad de aluminio encontrada es de aproximadamente el 73% atómico.

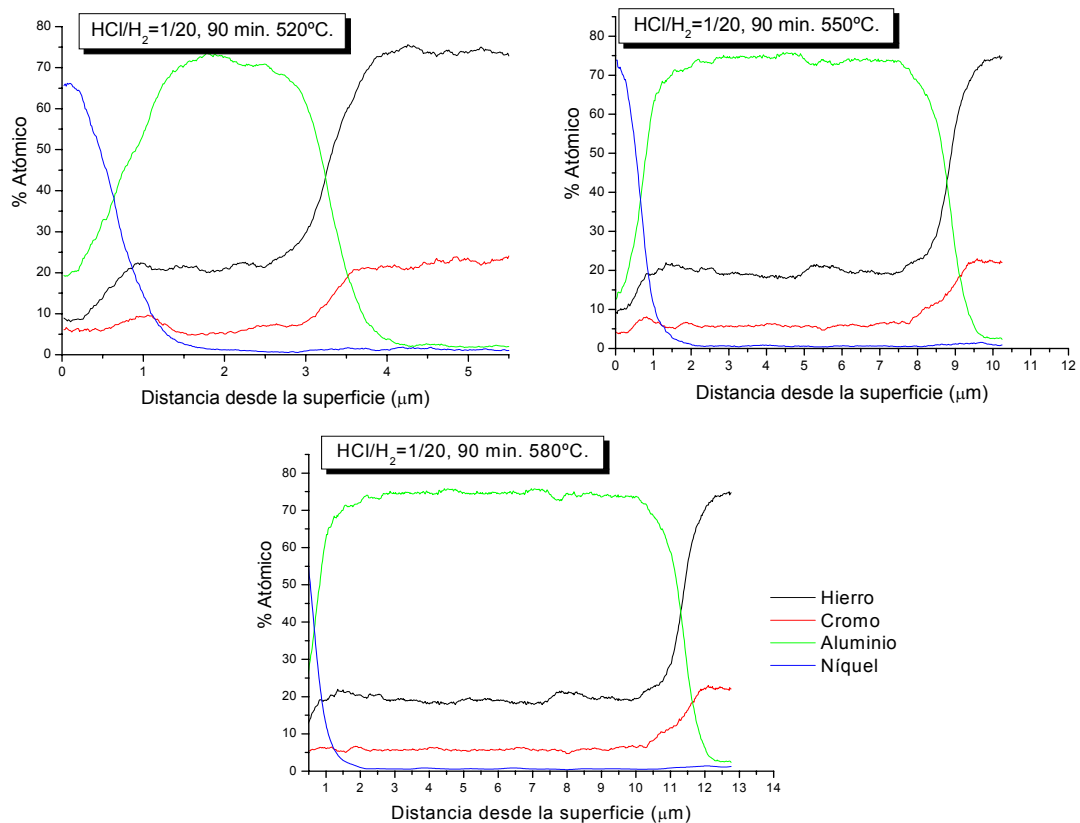


Figura IVb.25. Microanálisis EDX en línea de los recubrimientos sobre el acero inoxidable AISI 430 utilizando una relación $\text{HCl}/\text{H}_2=1/20$ durante 90 minutos a las temperaturas de 520, 550 y 580°C.

Según muestran los perfiles EDX en línea de la figura IVb.25, se ha producido una incorporación de cromo en los recubrimientos mayor que en el caso de los recubrimientos sobre los aceros ferrítico-martensíticos, tomando valores entre el 5,5 y 6,0% atómico. Esta incorporación de cromo se debe a que el material base acero inoxidable AISI 430 tiene una cantidad de cromo en aleación mayor que los otros tres, aceros ferrítico-martensíticos.

La aparición de una sola fase intermetálica a las tres temperaturas estudiadas sugiere que, en este caso, y por comparación con los recubrimientos obtenidos anteriormente, la microestructura juega un papel fundamental en la composición de las capas que forman los recubrimientos. El acero AISI 430 tiene una estructura ferrítica mientras que los anteriores son ferrítico-martensíticos. En los recubrimientos realizados sobre el acero AISI 430 se forman también precipitados ricos en cromo. En la figura IVb.26 se puede observar un detalle del recubrimiento realizado a 550°C.

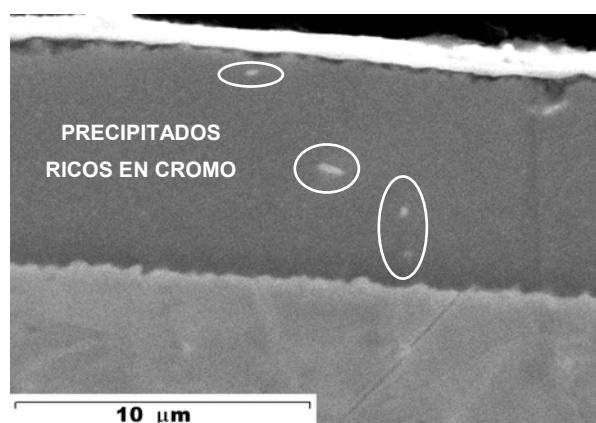


Figura IVb.26. Imagen obtenida por SEM mostrando un detalle del recubrimiento realizado a 550°C durante 90 minutos sobre el acero AISI 430.

IVb.3.2. VARIACIÓN DE LA RELACIÓN DE GASES REACTIVOS HCl/H₂.

IVb.3.2.1. Dependencia con la cantidad de precursores gaseosos.

Uno de los parámetros que más influyen en la calidad de los recubrimientos obtenidos por el método de deposición por CVD, es la cantidad de gas reactivo o precursor gaseoso introducido en el sistema. En este estudio, la generación de los precursores gaseosos ocurre dentro del reactor por reacción de los gases reactivos

HCl y H₂ con el lecho activo, las partículas aluminio sólido que componen el lecho activo.

En el análisis termodinámico previo, se ha evaluado que el aumento de la concentración de gas reactivo HCl en el sistema provoca un aumento de las presiones parciales de cloruros y subcloruros de aluminio gaseosos, entre ellos el precursor principal del proceso CVD-FBR, el AlCl.

Dado que los precursores gaseosos se generan “*in situ*” en el reactor y que la cantidad de aluminio sólido introducida en el lecho fluidizado se encuentra en exceso con respecto a las cantidades de gases reactivos H₂ y HCl, una manera sencilla de actuar sobre la concentración de precursores en la fase gas es la modificación de uno de los dos gases reactivos (aparte del aumento de la temperatura, como se ha visto en el apartado IVb.3.1.). Dado que los precursores principales AlCl y AlCl₂, se generan por reacción del aluminio sólido y el cloruro de hidrógeno, lo más conveniente es ver cómo influye en la generación de los precursores gaseosos, la variación de la cantidad de HCl gas en los gases de entrada al reactor (Ar/H₂/HCl), manteniendo los otros dos gases constantes.

El estudio se llevó a cabo manteniendo tanto el gas de fluidización como el gas reductor constante y variando la cantidad de gas reactivo HCl entre el 2,5-10,0 % en volumen de la mezcla reactiva H₂ + HCl, que corresponden a unas relaciones de gases reactivos HCl/H₂ entre 1/40 y 1/10. La cantidad de aluminio depositado sobre el acero va a estar determinada por las presiones parciales en el equilibrio de los precursores AlCl y AlCl₂. En la tabla IVb.VII se muestran las presiones parciales de éstos en función de la relación de gases reactivos HCl/H₂ utilizada. Estos datos han sido obtenidos mediante reiteradas simulaciones termodinámicas con Thermo Calc, introduciendo los valores iniciales similares a las condiciones experimentales.

Tabla IVb.VII. Presiones parciales en el equilibrio a 550°C de los precursores principales del proceso CVD variando la relación de gases reactivos HCl/H₂.

| <i>Precursor (Pp,atm)</i> | <i>Relación de gases HCl/H₂.</i> | | | | |
|-------------------------------|---|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | <i>1/10</i> | <i>1/15</i> | <i>1/20</i> | <i>1/30</i> | <i>1/40</i> |
| | <i>Volumen HCl en la mezcla de gases reactiva H₂+HCl</i> | | | | |
| | 10,0% | 6,7% | 5,0% | 3,3% | 2,5% |
| AlCl | 2,99 E-05 | 2,62 E-05 | 2,39 E-05 | 2,09 E-05 | 1,90 E-05 |
| AlCl₂ | 5,91 E-08 | 4,54 E-08 | 3,76 E-08 | 2,89 E-08 | 2,39 E-08 |

Al variar la relación de gases reactivos de 1/10 a 1/40, existe una disminución en el valor de las presiones parciales de los precursores más importantes, pero manteniéndose dentro de mismo orden de magnitud, siendo el del AlCl de 10⁻⁵ atmósferas y del AlCl₂ de 10⁻⁸ atmósferas. Esta variación en las presiones parciales de los precursores en el proceso de CVD ha de verse reflejada en la cantidad de aluminio depositado, siendo mayor al utilizar unas relaciones de gases reactivos HCl/H₂ mayores.

IVb.3.2.2. Exposición de los resultados experimentales obtenidos.

Como ya se ha comentado, se utiliza únicamente el acero ferrítico-martensítico HCM12A, debido a que a la temperatura seleccionada para llevar a cabo los experimentos, la velocidad de deposición es la más lenta (espesores menores), dentro de los cuatro sustratos que componen el núcleo de la investigación, P-91, P-92, HCM12 A y AISI 430. Al ser la velocidad de deposición más lenta, los cambios producidos por la variación de la relación de gases activadores HCl/H₂ se han de observar con más claridad y además estos resultados podrán extrapolarse cualitativamente a la deposición sobre los otros sustratos.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en las muestras del acero HCM12A aluminizadas durante un tiempo de 1 hora y 45 minutos a la temperatura de 550°C, utilizando una relación de gases activadores HCl/H₂ entre 1/10 y 1/40. Los recubrimientos se analizaron con las técnicas de SEM, análisis EDX y DRX. En la figura IVb.27 se presentan las imágenes obtenidas por SEM correspondientes a los recubrimientos realizados sobre el acero HCM12A en las condiciones experimentales señaladas.

Los recubrimientos realizados utilizando las relaciones de gases 1/10, 1/15 y 1/20 presentan una morfología homogénea, compacta y continua sobre toda la superficie del material base, libre de poros o grietas. Por el contrario, el aspecto de los recubrimientos obtenidos para relaciones de gases menores, 1/30 y 1/40 son más heterogéneos, aunque están libres de poros o grietas, pero con zonas sin apenas recubrimiento.

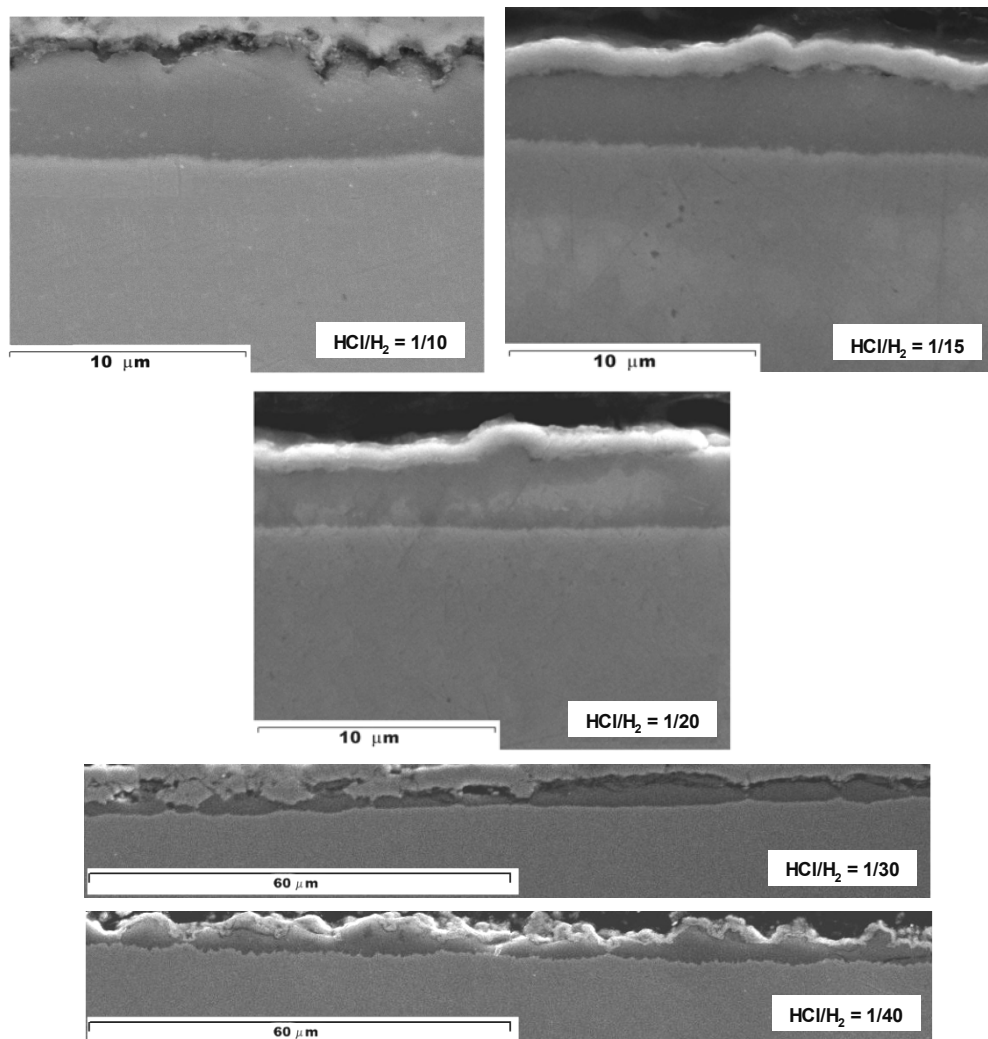


Figura IVb.27. Imágenes obtenidas por SEM de los recubrimientos sobre el acero HCM12A realizados a 550°C durante 1 hora y 45 minutos utilizando las relaciones de gases activadores que se indican.

Salvo el recubrimiento obtenido con una relación de gases reactivos 1/40, que presenta una parte exterior más heterogénea con apreciables crestas y valles, en el resto de los recubrimientos se observa uniformidad en la parte externa, si bien también pueden revelarse crestas y valles, siendo la rugosidad superficial no superior a $1,5\ \mu\text{m}$, indicativo de que la superficie está formada por gránulos.

Atendiendo al espesor de los recubrimientos obtenidos, son mayores los correspondientes a relaciones de gases activadores más elevadas, alcanzándose el recubrimiento mayor para la relación de gases HCl/H₂ 1/10. En la tabla IVb.VIII se resumen los espesores obtenidos.

Tabla IVb.VIII. Espesores de los recubrimientos obtenidos para diferentes relaciones de gases HCl/H₂ a 550°C y durante 1 hora y 45 minutos.

| Relación de gases HCl/H ₂ | Espesor (μm) | Características |
|---|--------------|-----------------|
| 1/10 | 5,0 | Homogéneo |
| 1/15 | 3,5 | Homogéneo |
| 1/20 | 3,5 | Homogéneo |
| 1/30 | 2,9 | Heterogéneo |
| 1/40 | 2,8 | Heterogéneo |

En la figura IVb.28 se muestran los difractogramas correspondientes a las muestras del acero HCM12A recubiertas con las cinco relaciones de gases activadores estudiadas.

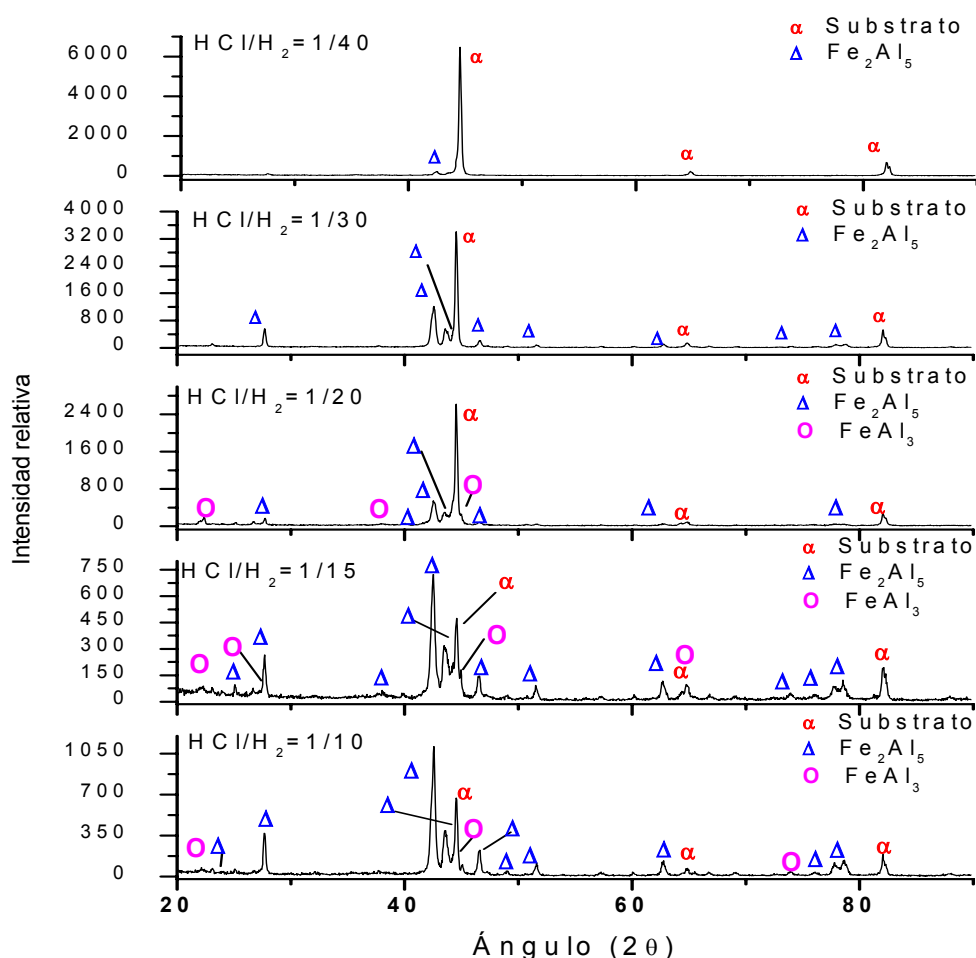


Figura IVb.28. Difractogramas realizados a las muestras del acero HCM12A recubiertas con aluminio durante 1 hora 45 minutos a 550°C y diferentes relaciones de gases HCl/H₂.

En todos los difractogramas se asignan máximos de difracción a la fase hierro- α , siendo éstos los de mayor intensidad en los análisis realizados sobre las muestras recubiertas con relaciones de gases bajas, este hecho es debido al mayor efecto matriz que se produce en las muestras cuyos recubrimientos son más finos.

Las fases que componen el recubrimiento cuando la relación de gases son 1/10, 1/15 y 1/20 son los compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y FeAl_3 . Al disminuir la relación de gases activadores, la fase con un contenido mayor en aluminio, FeAl_3 , no se obtiene.

Con el fin de evaluar la distribución de las fases que forman el recubrimiento y la composición química de éstas, se llevaron a cabo microanálisis EDX transversales al recubrimiento, obteniendo un perfil de concentraciones de elementos a lo largo de esa línea transversal. En la figura IVb.29 se muestran los análisis EDX en línea de las muestras recubiertas utilizando las relaciones de gases HCl/H_2 de 1/10 y 1/30.

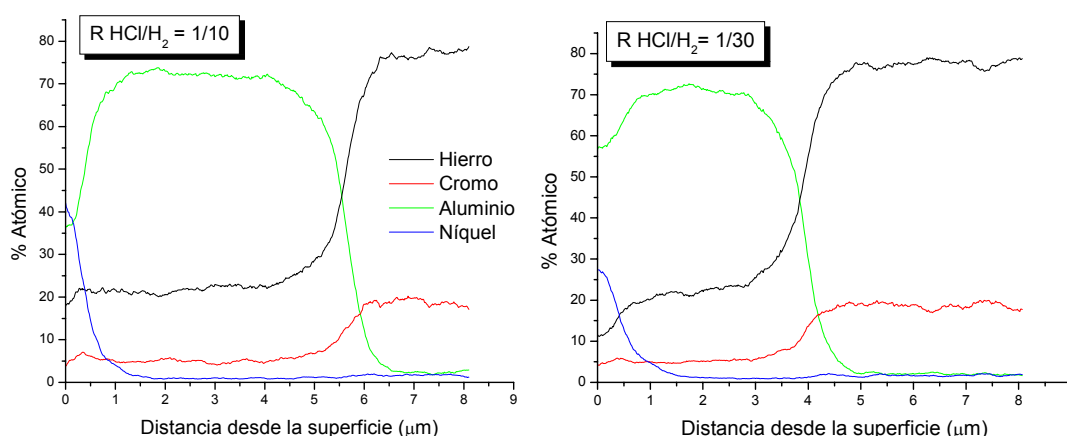


Figura IVb.29. Perfiles EDX en línea correspondientes a muestras del acero HCM12A recubiertas a 550°C durante 1 hora y 45 minutos con las relaciones de gases que se indican.

En los perfiles, la composición media del recubrimiento oscila entre los siguientes valores en porcentaje atómico;

- Al: 76-70% atómico.
- Fe: 21-23% atómico.
- Cr: 4,5-5% atómico.

Cuando la relación de gases utilizada es 1/10, la cantidad de aluminio depositada oscila entre 76-72% atómico, situándose la fase FeAl_3 en la zona exterior del

recubrimiento, más concentrada en aluminio. Por el contrario, en la capa depositada con una relación 1/30, la máxima concentración de aluminio alcanza el valor de 72% atómico en las zonas más enriquecidas, no siendo suficiente para que haya aparecido la fase FeAl_3 .

Los parámetros fundamentales para seleccionar una u otra relación de gases son:

- Que la deposición con la relación de gases activadores elegida proporcione un recubrimiento homogéneo a lo largo de toda la superficie y con un espesor aceptable, utilizando tiempos de deposición relativamente cortos. La relación de gases mínima para asegurar estas características del recubrimiento óptimas es HCl/H_2 igual a 1/20.
- Procurar que la relación de gases no sea muy elevada, con el fin de evitar posibles procesos de degradación del material base [290, 291] o del propio recubrimiento, debido a la presencia de cantidades excesivas de HCl . Se sabe que los aluminuros de hierro presentan buenas propiedades de resistencia a la corrosión en ambientes con cloro, cuando se forma una capa de alúmina que se genera al estar en contacto con el aire [52]. Durante la realización de los recubrimientos en el sistema CVD-FBR la atmósfera está controlada, siendo la presión parcial de oxígeno en el sistema prácticamente cero, con lo que el recubrimiento que se está generando carece de esa capa protectora de alúmina, pudiendo sufrir mayor degradación por HCl .

IVb.3.3. VARIACIÓN DEL TIEMPO DE DEPOSICIÓN.

Finalmente, se llevó a cabo el estudio de los recubrimientos utilizando diferentes tiempos de deposición, manteniendo fija, tanto la temperatura como la relación de gases activadores. Este análisis ha de proporcionar información acerca del mecanismo de crecimiento de las capas depositadas, así como su influencia en las fases que van a componer los recubrimientos.

Al igual que en el estudio de la variación de gases reactivos HCl/H_2 , en este caso también se realiza el análisis únicamente sobre el acero HCM12A, ya que su velocidad de deposición es la más lenta a la temperatura seleccionada. Al ser la cinética de deposición más lenta y poderse obtener en esas condiciones las dos

fases intermetálicas en los recubrimientos, se va a poder estudiar, a modo de ejemplo, la dependencia del proceso de deposición con el tiempo a través, posiblemente, del mecanismo de crecimiento de reacción-difusión.

IVb.3.3.1. Exposición de resultados.

En la tabla IVb.IX se presentan los valores correspondientes a los espesores encontrados al realizar ensayos de deposición de aluminio a diferentes tiempos, manteniendo constantes tanto la temperatura de deposición, 550°C, la relación de gases activadores, $\text{HCl}/\text{H}_2=1/20$, como la composición del lecho fluidizado, 10% lecho activo de partículas de aluminio.

Tabla IVb.IX. Espesores (μm) de los recubrimientos obtenidos para diferentes tiempos utilizando $\text{HCl}/\text{H}_2=1/20$ a 550°C.

| Material | Tiempo (min) | | | |
|----------|--------------|-----|-----|-----|
| | 30 | 90 | 180 | 360 |
| HCM12 A | 1,5 | 4,2 | 7,3 | 9,6 |

A medida que el tiempo de deposición aumenta, también lo hace el espesor del recubrimiento. Con el objetivo de evaluar la dependencia del espesor con el tiempo de ensayo, los datos anteriores se representaron en función del tiempo.

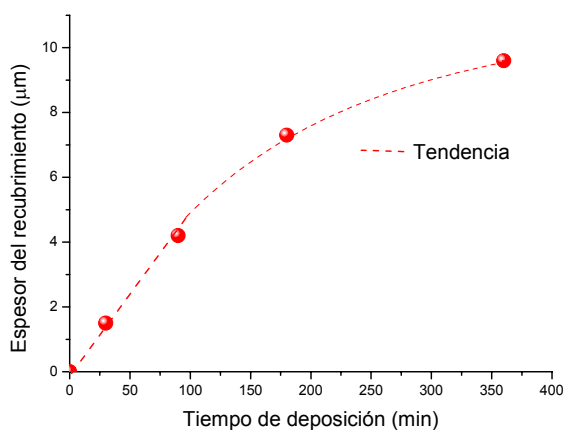


Figura IVb.30. Espesores de los recubrimientos de aluminio sobre HCM12A realizados a 550°C con una relación de gases reactivos de 1/20. Diferentes tiempos de deposición.

Como se observa en la gráfica de la figura IVb.30, se pueden distinguir dos zonas, una primera para tiempos de deposición cortos, donde el incremento del espesor sigue una dependencia lineal con el tiempo de deposición. Llegado a un determinado espesor, que se puede denominar crítico, se distingue otra zona donde la variación del espesor del recubrimiento con el tiempo de deposición se ajusta a

una curva de tipo parabólico. Esta tendencia indica que el proceso de crecimiento del recubrimiento se produce por un mecanismo de reacción-difusión con la posible formación de dos fases diferentes [284].

Con el objetivo de tener un mayor conocimiento del proceso de nucleación y crecimiento de los recubrimientos, en este apartado se prestó especial atención al aspecto y morfología de la superficie de las muestras recubiertas a diferentes tiempos de ensayo. En la figura IVb.31 se presentan las imágenes de la superficie de las muestras del acero HCM12A, recubiertas a 550°C durante los diferentes tiempos de deposición.

Según se puede observar en estas imágenes, el recubrimiento se forma mediante un mecanismo de crecimiento de gránulos. A tiempos cortos, 30 minutos, la concentración de gránulos es baja, y a medida que el tiempo es mayor, la superficie se presenta completamente cubierta de estos gránulos, a partir de 90 minutos. Este posible mecanismo de crecimiento gránulos explica la rugosidad superficial que, como se ha visto, la mayoría de los recubrimientos analizados presentan. Así queda reflejado en la figura IVb.32, la cual recoge los cortes transversales realizados a las muestras recubiertas utilizando diferentes tiempos de ensayo.

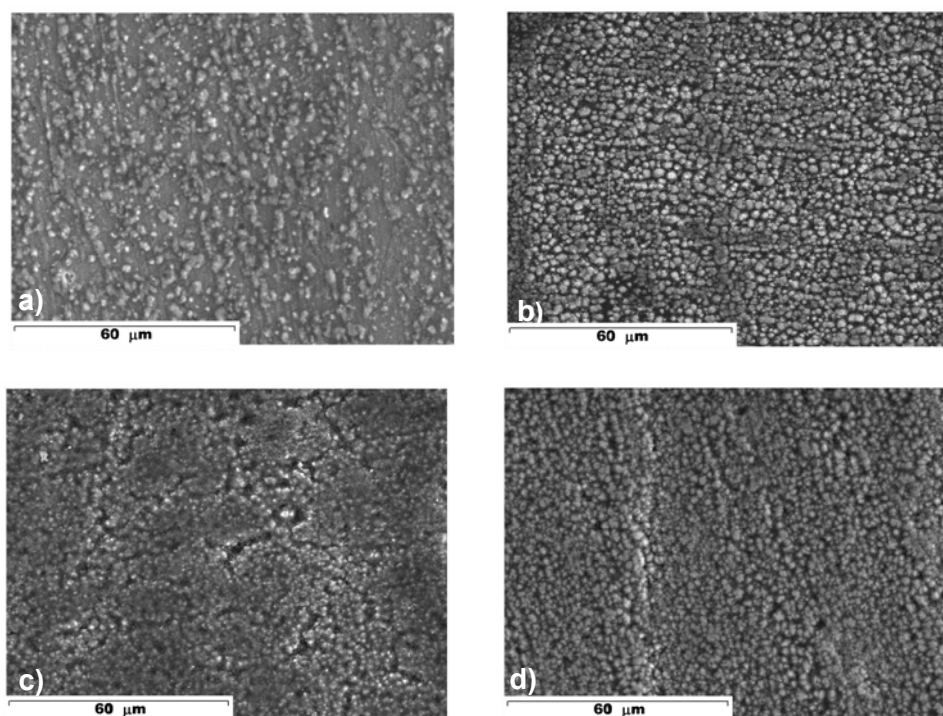


Figura IVb.31. Imágenes obtenidas por SEM de la superficie del acero HCM12A recubierto con aluminio por CVD-FBR a 550°C con una relación HCl/H₂=1/20 durante a) 30, b) 90, c) 180 y d) 360 minutos.

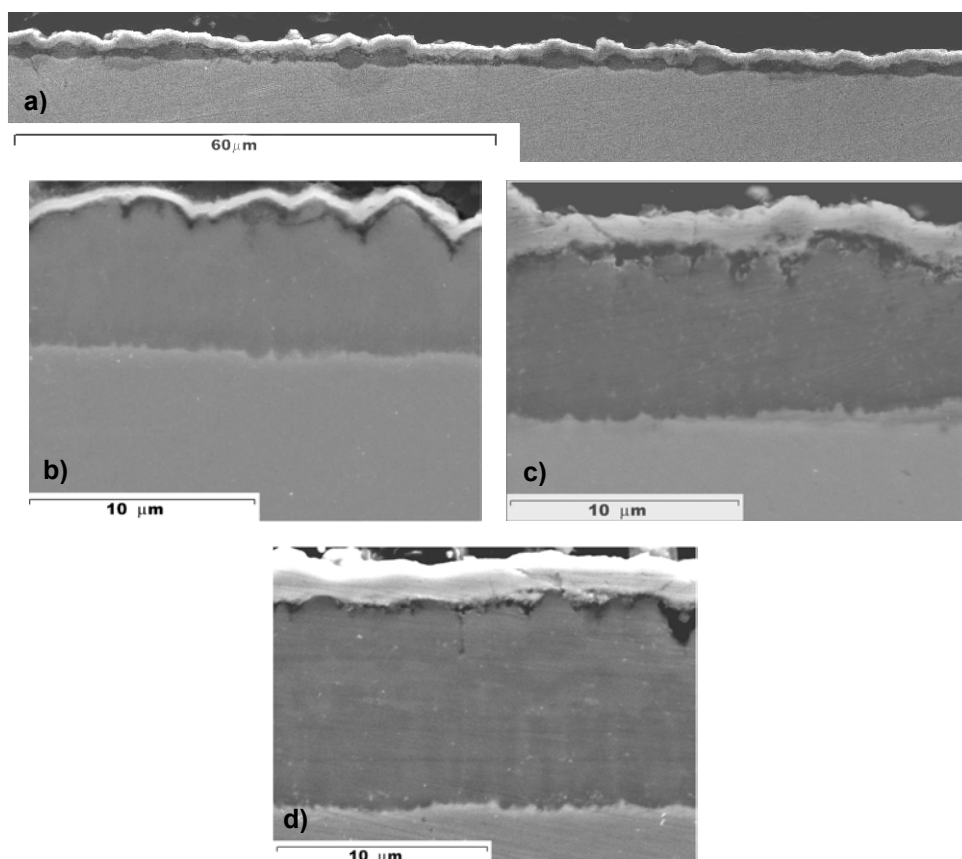


Figura IVb.32. Imágenes obtenidas por SEM mostrando las secciones transversales del acero HCM12A recubierto con aluminio por CVD-FBR a 550°C con una relación de gases $HCl/H_2=1/20$ durante a) 30, b) 90, c) 180 y d) 360 minutos.

Cuando el tiempo de deposición es bajo, el recubrimiento es muy irregular, distinguiéndose claramente cómo en algunas zonas, el recubrimiento es muy fino y en otras existen ensanchamientos, correspondientes a los gránulos más grandes y que han crecido a mayor velocidad. A partir de los 90 minutos de tiempo de deposición, los recubrimientos presentan unas características excelentes en cuanto a homogeneidad, compacidad y ausencia de grietas o poros.

Se realizó el análisis de DRX sobre la superficie de las muestras recubiertas utilizando diferentes tiempos de deposición. En la figura IVb.33 se muestran los difractogramas obtenidos. Los resultados muestran que, a tiempos cortos, 30 minutos, el recubrimiento está formado por la fase Fe_2Al_5 , mientras que al aumentar el tiempo de deposición, se produce la aparición de la fase más rica en aluminio, el intermetálico $FeAl_3$.

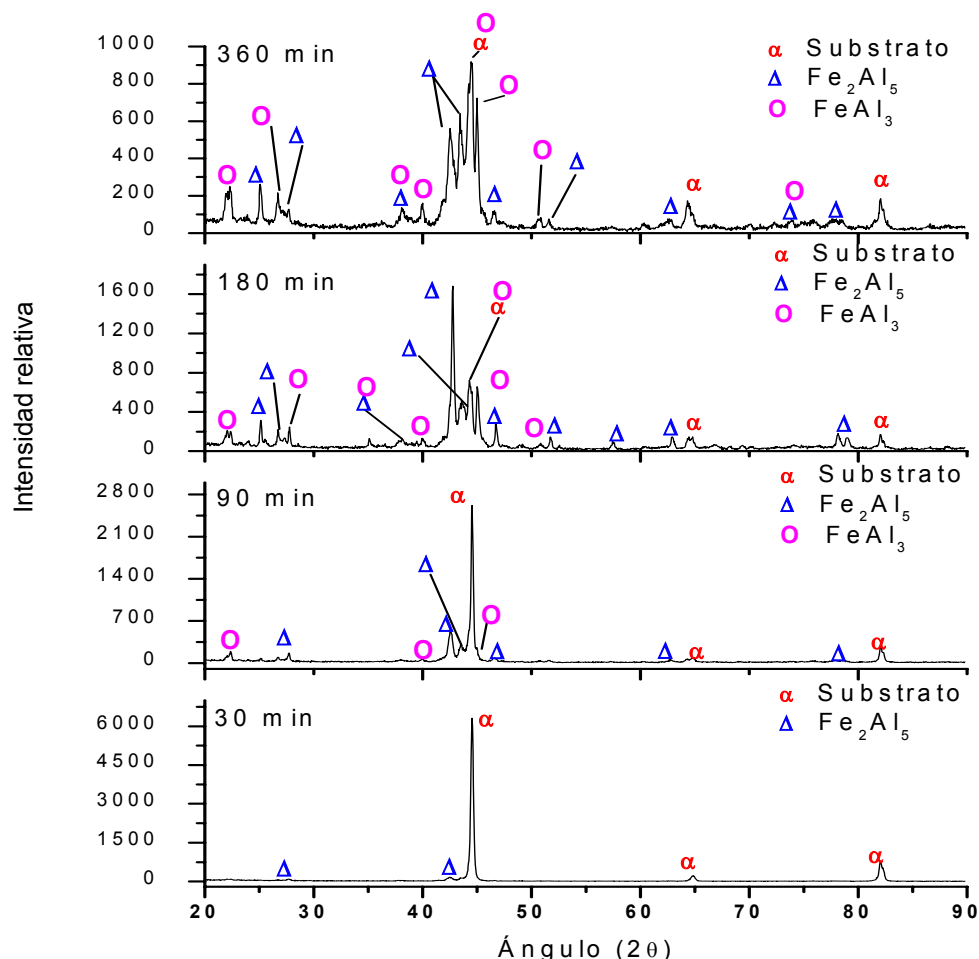


Figura IVb.33. Difractogramas de muestras del HCM12A recubiertas a 550 °C con la relación $\text{HCl}/\text{H}_2=1/20$ durante 30, 90 180 y 360 minutos.

Se obtuvieron los análisis EDX en línea de las muestras tratadas a mayores tiempos. En la figura IVb.34 se muestran los resultados de los recubrimientos obtenidos a 3 y 6 horas de ensayo. Sobre el recubrimiento obtenido durante 30 minutos de ensayo se realizó un análisis EDX puntual, obteniéndose una composición en de 72,2% atómico de aluminio, 4,8% de cromo y 23,5% de hierro, que se corresponde con la estequiometría intermetálico Fe_2Al_5 con una pequeña incorporación de cromo.

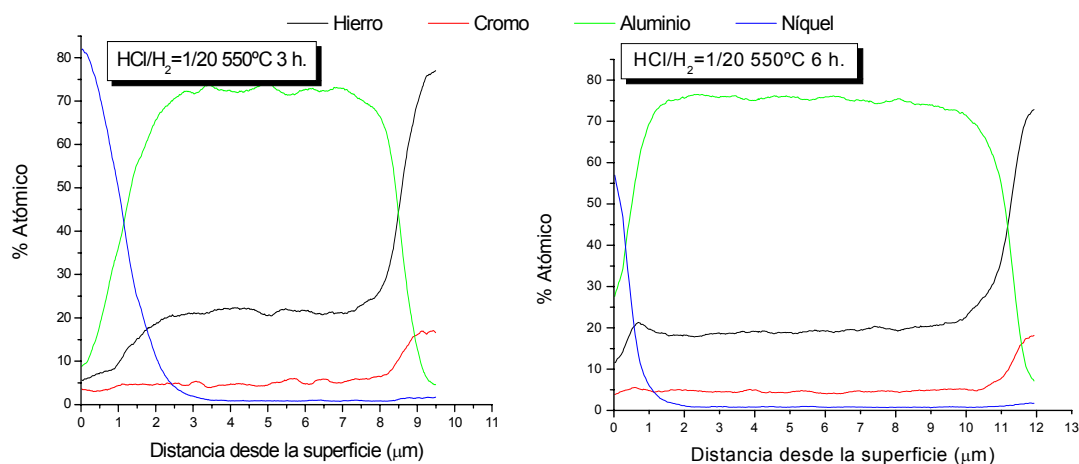


Figura IVb.34. Microanálisis EDX en línea de los recubrimientos sobre el acero HCM12 A utilizando una relación $\text{HCl}/\text{H}_2=1/20$ a la temperatura de 550

En los microanálisis se observa que los perfiles de composición a lo largo de los recubrimientos, existe un enriquecimiento apreciable de aluminio, más evidente en la parte exterior de los recubrimientos. Los intervalos de composición atómica de aluminio obtenidos son:

- Muestra recubierta durante 180 minutos. La cantidad de aluminio oscila entre el 76-72% atómico. La aparición de la fase FeAl_3 se sitúa en las regiones más enriquecidas en aluminio.
- Muestra recubierta durante 360 minutos. La máxima concentración de aluminio se encuentra en la zona exterior del recubrimiento, alcanzando el 77% atómico, siendo del 73% en la parte más interna. La fase FeAl_3 se ha formado preferentemente en la zona exterior y probablemente en otras interiores, donde exista un enriquecimiento de aluminio por encima del 76% atómico.

Comparando estos resultados, se deduce que, a mayores tiempos de deposición el enriquecimiento en aluminio en el recubrimiento es mayor, pero siempre limitado a las cantidades estequiométricas de las fases que lo componen, ya que en este tipo de recubrimientos generados por CVD-FBR y en otros procesos de CVD como el “*pack cementation*” no se obtienen capas de aluminio puro, siempre se forman fases intermetálicas [91, 292].

IVb.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Debido a la gran cantidad de resultados expuestos en este capítulo, su discusión se va a agrupar en tres partes diferenciadas. En la primera de ellas se va a discutir y caracterizar la naturaleza del recubrimiento, en la segunda el mecanismo de formación y finalmente, una aproximación a la cinética de crecimiento.

IVb.4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.

Como se ha comprobado en la exposición general de los resultados obtenidos, tras un proceso de aluminización por CVD en reactor de lecho fluidizado sobre sustratos tipo aceros ferrítico-martensíticos e inoxidable ferrítico se obtiene un recubrimiento basado en los aluminuros de hierro Fe_2Al_5 y FeAl_3 .

IVb.4.1.1. Semejanza con otras técnicas de deposición de aluminio.

El capítulo de la introducción I.3.1, se han comentado los diversos métodos de obtención de recubrimientos basados en aluminuros de hierro sobre aceros. Estos procesos se pueden agrupar en aquellos cuyo objetivo es la obtención de los aluminuros ricos en hierro, los compuestos FeAl y Fe_3Al (CVD en reactor de pared caliente [238, 239], CVD organometálico [241], pulverización catódica [231], arco catódico [230], “*electrospark*” [16, 236]), y los que se basan en la obtención de las fases intermetálicas Fe_2Al_5 y FeAl_3 (inmersión en aluminio fundido [221, 224] y CVD-FBR), si bien existen técnicas más versátiles que permiten la obtención de ambos tipos de recubrimientos, como la proyección térmica [125, 226] o el CVD por “*pack cementation*”, pudiéndose generar capas bien de FeAl y Fe_3Al [91], o bien de Fe_2Al_5 y Fe_3Al [85, 246, 293].

La deposición por CVD-FBR de aluminio se puede semejar, a los procesos de CVD por “*pack cementation*”. Estas dos técnicas presentan grandes analogías. La técnica de “*pack cementation*” se puede definir como un proceso CVD activado por sales de haluros [294]. Al igual que en el CVD-FBR, en los procesos de “*pack cementation*” se producen dos fenómenos simultáneamente, uno de ellos es la reacción química que origina los vapores halurados, los cuales han de migrar hacia la superficie del

substrato (análogo a la formación y transporte de los precursores gaseosos en un proceso CVD-FBR) y el otro fenómeno es la deposición del aluminio a través de reacciones de reducción de estos vapores y posterior proceso de reacción-difusión sobre el substrato [294]. La composición de las capas intermetálicas formadas es la misma que en el caso del CVD-FBR, pero obteniéndose espesores mayores. La gran diferencia que presentan ambas técnicas es la temperatura de trabajo, siendo considerablemente menor en el proceso utilizado en esta investigación (CVD-FBR), lo cual asegura que las características microestructurales de los substratos no se vean afectadas.

IVb.4.1.2. Composición de los recubrimientos obtenidos.

Según se ha confirmado por DRX, los recubrimientos obtenidos están formados por una única fase intermetálica, el Fe_2Al_5 o por dos, Fe_2Al_5 y FeAl_3 .

- **Fe_2Al_5 .** La fase Fe_2Al_5 tiene una estructura ortorrómbica cuyos parámetros de red son: $a=0,7675$ nm, $b=0,6403$ nm, $c=0,4203$ nm [220] y pertenece al grupo espacial *Cmcm* [89, 285].
- **FeAl_3 .** La fase presenta una estructura monoclinica cuyos parámetros de red son: $a=1,5489$ nm, $b=0,8083$ nm, $c=1,2476$ nm, $\beta = 107,70^\circ$ y pertenece al grupo espacial *C2/m* [286].

Los perfiles de concentración muestran que, si se ha formado la fase FeAl_3 , ésta se encuentra en las regiones con una mayor concentración de aluminio, generalmente coincidiendo con la parte externa. Por otro lado, en la interfase recubrimiento-substrato, la concentración de aluminio desciende de manera abrupta y rápida, indicativo de que el mecanismo de crecimiento de las capas se debe a un proceso de crecimiento por reacción-difusión [294].

Tras el análisis de los resultados experimentales se ha comprobado que se produce la incorporación del cromo del material base al recubrimiento, alrededor del 4,5% atómico en los aceros ferrítico-martensíticos P-91 y P-92, llegando a valores de 4,8% al utilizar en acero HCM12A y del 6% cuando el substrato es el acero inoxidable AISI 430. Este cromo se incorpora en las fases intermetálicas FeAl_3 y Fe_2Al_5 en forma de solución sólida sustitucional en la subred de hierro [295]. Se deduce que la

incorporación del cromo en los compuestos intermetálicos es por substitución de átomos de hierro debido a varios factores:

- **Estequiométricos.** La composición atómica de los compuestos intermetálicos indica que en la subred de aluminio todas las posiciones están ocupadas por átomos de aluminio (100% atómico en la subred serán átomos de aluminio), ya que en los microanálisis EDX en línea realizados a las muestras las cantidades atómicas de aluminio son aproximadamente las que marca el diagrama de fases para esos compuestos. Sin embargo, los átomos que ocupan la subred de hierro, provienen de aceros con contenidos de cromo relevantes (P-91 y P92 alrededor de un 9 %, HCM12A un 12 % y el inoxidable AISI 430 16 % atómico). La subred de hierro en las fases intermetálicas la compondrán átomos de hierro y cromo. Así, de los análisis EDX en línea, la cantidad atómica de la pareja de elementos Fe-Cr es aproximadamente la que corresponda según la estequiometría a las fases intermetálicas ricas en aluminio según el diagrama de fases Fe-Al.
- **Naturaleza de los sustratos.** En la estructura cristalina de los aceros, el cromo, se encuentra incorporado en la red del hierro en forma de solución sólida. Durante el proceso de CVD existe una reacción sobre la superficie del acero para formar las fases intermetálicas. Cuando reacciona el aluminio con el hierro, también lo hará con el cromo, al estar éste dentro de la misma estructura cristalina. El cromo se incorpora así a las fases intermetálicas como solución sólida en la subred de hierro [295]. Análogamente, otros autores han encontrado en las fases ricas en aluminio, FeAl y Fe₃Al, obtenidas tras al realizar recubrimientos de aluminio y cromo sobre aceros, que el cromo se incorpora en la subred del Fe₃Al formando el compuesto (Fe,Cr)₃Al [250, 295].

Mediante la observación de los análisis EDX en línea realizados se aprecia que la cantidad de cromo incorporado al recubrimiento depende ligeramente de la mayor o menor aleación que tuviese el sustrato, pero no superando ciertos valores de solubilidad. La obtención de estas composiciones se fundamenta en la limitada solubilidad del cromo en las fases FeAl₃ y Fe₂Al₅. Según Palm, a la

temperatura de 1000°C, la máxima solubilidad del cromo en las fases FeAl_3 y Fe_2Al_5 es 6,4 y 6,2 % atómico, respectivamente [296]. En la figura IVb.35 se presenta un corte isoterma a 1000°C del diagrama de fases ternario Fe-Cr-Al en la zona rica en aluminio. Palm supone que, para cantidades pequeñas de Cr, como son las que se están incorporando a las fases Fe_2Al_5 y Al_3Fe , la zona a estudiar del diagrama ternario no variará mucho con la temperatura [296], como tampoco lo hace el diagrama Al-Fe.

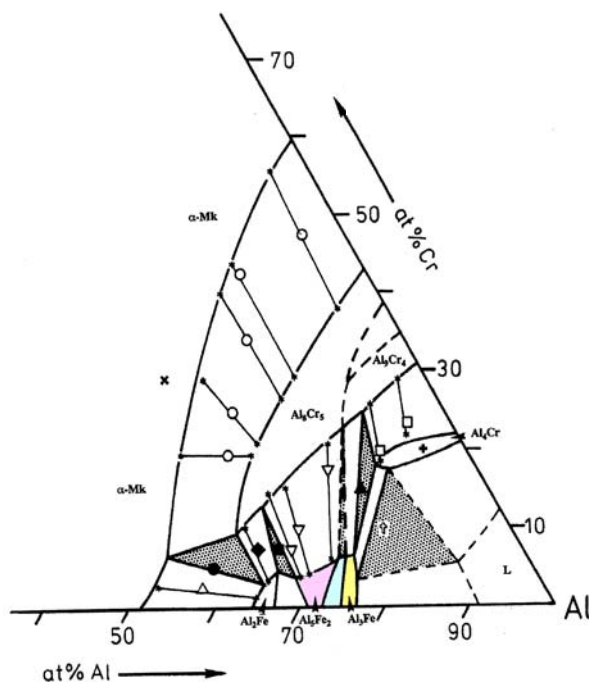


Figura IVb.35. Detalle del corte isoterma a 1000°C del diagrama ternario Fe-Cr-Al.

Las fases que componen los recubrimientos son por lo tanto los compuestos $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$ y $(\text{Fe,Cr})\text{Al}_3$. Aún teniendo en cuenta la incorporación del cromo en la subred del hierro, los resultados correspondientes al análisis de la difracción de rayos X siguen siendo válidos, ya que la existencia de pequeñas cantidades de cromo en las fases intermetálicas no afecta en gran manera a los parámetros de red ni a las distancias interplanares; por lo tanto, la asignación de las difracciones a cada fase sigue siendo válida. En la tabla IVb.X se muestran los parámetros de red de las fases intermetálicas, tanto puras como con cantidades de cromo en el límite de solubilidad a 1000°C [296].

Tabla IVb.X. Parámetros de red de las fases intermetálicas puras y las que incorporan cromo en su composición.

| <i>Fase</i> | <i>Fe₂Al₅</i> | <i>(Fe,Cr)₂Al₅ (6,2% Cr)</i> | <i>FeAl₃</i> | <i>(Fe,Cr)Al₃ (6,4% Cr)</i> |
|-------------------------------|-------------------------------------|--|---|---|
| Parámetros de red (nm) | a=0,7675 b=0,6403 c=0,4203 | a=0,7694 b=0,6443 c=0,4227 | a=1,5489 b=0,8083 c=1,2476 $\gamma=107,72^\circ$ | a=1,5543 b=0,8029 c=1,2450 $\gamma=107,47^\circ$ |

La incorporación del cromo en las fases (Fe,Cr)₂Al₅ y (Fe,Cr)Al₃ está limitada a la máxima solubilidad de este elemento en los intermetálicos, que como se ha comentado no es muy elevada. En estos recubrimientos el cromo es aportado por el material base. Si durante el proceso de deposición se produce un enriquecimiento en cromo en las fases intermetálicas mayor que su límite de solubilidad, este cromo ha de formar los precipitados ricos en cromo que se observaban en varios de los cortes transversales. Igualmente, otros autores justifican la aparición de estos precipitados ricos en cromo a la limitada solubilidad del cromo en las fases intermetálicas [294, 297].

En el análisis EDX puntual que sobre estos precipitados se obtuvo, la composición resultaba ser de 10%Cr, 67%Al y 23%Fe, similar a otras composiciones atómicas encontradas en precipitados en recubrimientos de aluminio sobre P-91 realizado por “*pack cementation*” [289]. Debido a la mayor área de análisis EDX que el área ocupada por los precipitados, estas composiciones atómicas deben considerarse semicuantitativas.

Otros autores comentan que la precipitación de una segunda fase en el sistema Fe/Al/Cr se produce cuando el contenido en aluminio es elevado, precipitando el cromo en forma de la fase intermetálica Al₈Cr₅ [82]. El Al₈Cr₅ es una fase hexagonal en la que la máxima solubilidad del Fe a 1000°C es de 32,5% atómico, y se incorpora ocupando posiciones en la subred del cromo [296]. Por lo tanto, los precipitados ricos en cromo analizados en los recubrimientos pueden tener una estequiometría de Al₈(Cr,Fe)₅.

Con el fin de comprobar si la composición de las fases en los recubrimientos es la más estable, y en especial que la fase que forma los precipitados ricos en cromo

pueda ser el compuesto intermetálico $\text{Al}_8(\text{Cr},\text{Fe})_5$, como sugiere la bibliografía, se realizó una simulación con el programa Thermo Calc. En ella se obtienen las fases más estables en el equilibrio. Se ha querido representar la variación de las fases sólidas al incrementarse la fracción molar de aluminio en el sistema. Las condiciones iniciales de la simulación fueron una temperatura de 550°C (temperatura de deposición) y unas cantidades iniciales de hierro y cromo similares a la composición de los aceros ferrítico-martensíticos.

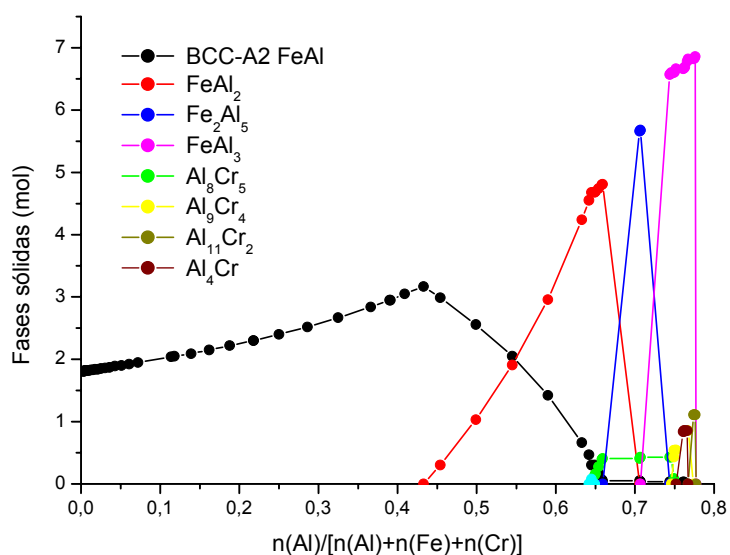


Figura IVb.36. Diagrama en que se muestra la variación de fases sólidas en el equilibrio al variar la fracción molar de Al. Realizado con Thermo-Calc.

En el gráfico de la figura IVb.36, se observa que en el equilibrio y cuando la fracción molar de aluminio es baja, la especie más estable es la fase BCC-A2, correspondiente a la fase FeAl, que tiene un gran campo de estabilidad. A concentraciones de aluminio bajas la fase FeAl también admite átomos de cromo en solución sólida, de ahí que cuando esta fase es la predominante no aparezcan precipitados de cromo, como sugería Palm [82].

Cuando la fracción molar aumenta, aparecen las fases ricas en aluminio FeAl_2 , Fe_2Al_5 y FeAl_3 . La primera en formarse es el intermetálico FeAl_2 . Esta fase será estable cuando las fracciones molares de aluminio oscilen entre 0,43 y 0,71 aproximadamente, aunque su formación no se haya detectado experimentalmente en ninguno de los casos estudiados, lo que hace suponer que habrá algún impedimento cinético para su formación. Por lo general, otros autores tampoco obtienen en sus recubrimientos basados en aluminuros de hierro la fase FeAl_2 . Solamente Chang

interpreta en sus resultados la formación de la fase FeAl_2 en un estudio de inmersión de acero 9 Cr-1 Mo en aluminio fundido [223].

La fase intermetálica Fe_2Al_5 aparece a partir de la fracción molar de 0,66 aproximadamente. Y es en el campo de estabilidad del Fe_2Al_5 donde aparece también la fase Al_8Cr_5 . Esta fase de cromo es estable en todo el campo de estabilidad de la fase Fe_2Al_5 .

Otras fases de cromo más ricas en aluminio como el Al_9Cr_4 , $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ o Al_4Cr son estables cuando las cantidades de aluminio en el sistema son muy grandes y siempre fuera del campo de estabilidad de la fase Fe_2Al_5 . Estas fases no forman parte de los precipitados ricos en cromo de los recubrimientos, ya que aparecen cuando las cantidades de aluminio en el sistema son mayores que las que tienen los recubrimientos.

La conclusión que se extrae del estudio termodinámico es que los precipitados ricos en cromo estén posiblemente formados por la fase Al_8Cr_5 , incorporando átomos de hierro como $\text{Al}_8(\text{Cr},\text{Fe})_5$, que precipita en el campo de estabilidad de la fase intermetálica Fe_2Al_5 . La simulación termodinámica ha corroborado por tanto los resultados obtenidos del estudio experimental y de la bibliografía relacionada.

IVb.4.1.3. Efecto de la microestructura y elementos de aleación de los diferentes sustratos.

En el epígrafe anterior y en el apartado IVb.3, correspondiente a la exposición de los resultados, se ha dejado patente que la naturaleza de los recubrimientos de aluminio sobre los diferentes aceros ferrítico-martensíticos y sobre el inoxidable ferrítico AISI 430 es similar, si bien aparecen diferencias tanto en el espesor de la capa depositada como en la composición de éstas, pudiendo estar compuestas por una única fase intermetálica $(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{Al}_5$ o ser un recubrimiento bifásico, compuesto por $(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{Al}_5$ y $(\text{Fe},\text{Cr})\text{Al}_3$.

Estas diferencias se producen en los recubrimientos obtenidos habiendo utilizado condiciones experimentales idénticas pero siendo diferente el sustrato. Por lo

tanto, y al ser el tipo de sustrato utilizado la única diferencia en la experimentación y obtener diferencias en los recubrimientos, tanto la microestructura, como los elementos de aleación han de tener una cierta influencia en las características de los recubrimientos que se obtienen.

Tras la deposición en unas condiciones experimentales similares, la diferencia entre los espesores de los recubrimientos obtenidos al utilizar varios sustratos viene gobernada por diferencias en la cinética de crecimiento de la capa, la energía de activación para la formación de las fases intermetálicas sobre cada sustrato, o el mecanismo de formación del recubrimiento por un proceso de reacción-difusión.

Igualmente, la formación de una única fase intermetálica o dos ha de ser consecuencia de cómo afecte la naturaleza del sustrato en el proceso de crecimiento. Estas consideraciones serán estudiadas en epígrafes posteriores, en este momento el interés del estudio radica en describir a grandes rasgos las diferencias entre los cuatro sustratos utilizados que se cree que son las responsables de estas ligeras diferencias en los recubrimientos obtenidos.

IVb.4.1.3.1. Diferencias microestructurales.

En primer lugar comentar las diferencias microestructurales que existen en los aceros empleados. La estructura cristalina de los cuatro materiales utilizados es del tipo cúbica centrada en el cuerpo, siendo diferente la microestructura debido a la aparición o no de fases de no equilibrio (martensita) después de la operación de templeado, en el procesamiento del material. La formación de fases tras el templeado depende de la composición de la aleación, en particular de las cantidades de cromo y níquel equivalentes (cromo y elementos alógenos y níquel y elementos gammágenos respectivamente) presentes. En los aceros ferrítico-martensíticos e inoxidable ferrítico el elemento de aleación mayoritario, y por tanto el que más influye al cambio de la microestructura del material es el cromo. En la tabla IVb.XI se recuerda, tanto la microestructura que presentan los aceros como su contenido en cromo.

Tabla IVb.XI. Microestructura y aleación en cromo de los sustratos utilizados.

| <i>Substrato</i> | <i>Microestructura</i> | <i>% Cr (peso)</i> |
|------------------|--------------------------|--------------------|
| P-91 | Martensita | 9.20 |
| P-92 | Martensita | 9.07 |
| HCM12 A | Martensita + 30% ferrita | 12.5 |
| AISI 430 | Ferrita | 16,21 |

Los aceros P-91 y P-92 tienen la misma microestructura y una composición en cromo similar. Recordar que sobre estos aceros, los recubrimientos, tanto en espesor como en las fases que los componían eran similares. Por otro lado, el acero HCM12A tiene una estructura bifásica martensita-ferrita y mayor contenido en cromo; el acero AISI 430 presenta una estructura ferrítica, teniendo más del 16% en cromo. La menor cantidad de cromo favorece por tanto, que tras el templeado se formen microestructuras martensíticas. Se ha comprobado la microestructura de los sustratos, mostrándose en la figura IVb.37 las imágenes obtenidas mediante MO.

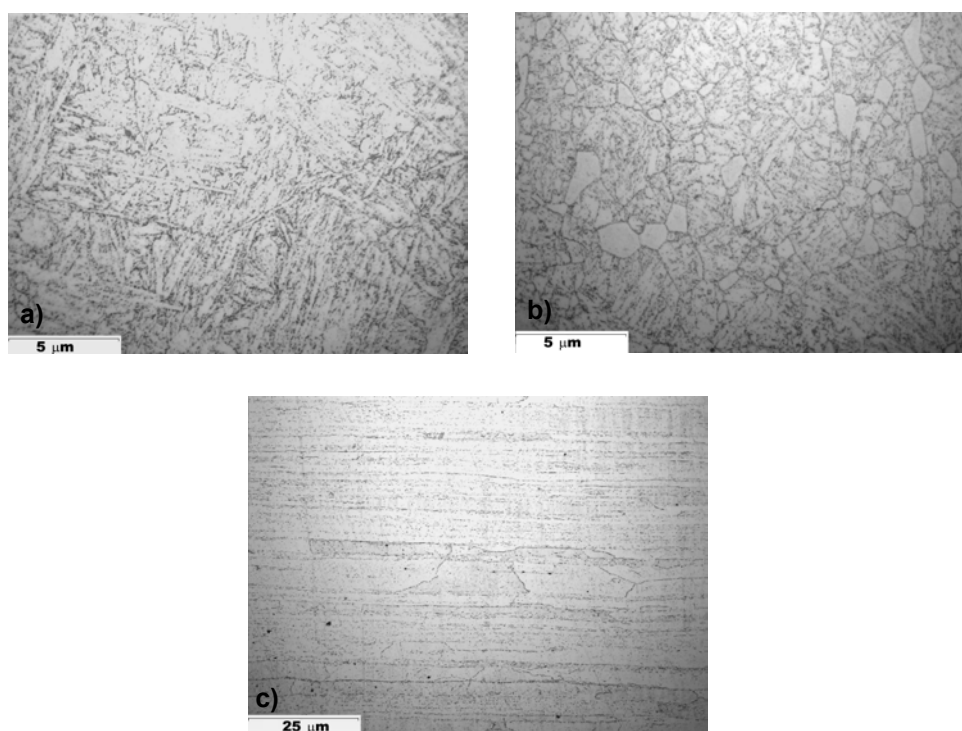


Figura IVb.37. Imágenes de MO mostrando las microestructuras de los sustratos utilizados en la investigación. a) P-91 y P-92, b) HCM12A y c) AISI 430.

Los aceros P-91 y P92 tienen estructura 100% martensítica, mientras que sobre la microestructura martensítica del acero HCM12A aparecen también granos de ferrita. Finalmente, la microestructura que presenta el acero inoxidable AISI 430 es la típica

tras haber efectuado un proceso de laminación, obteniendo los granos de ferrita alargados en el sentido del laminado.

La microestructura del sustrato influye en cierta medida en los espesores y en las fases que forman los recubrimientos, aunque es la actuación sobre las condiciones experimentales (temperatura, tiempo o relación de gases) lo que provoca unos mayores cambios en las características del recubrimiento. Pero los recubrimientos tienen unas características especiales según el sustrato utilizado:

- **P-91 y P-92.** Los recubrimientos sobre estos aceros están compuestos por $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$ al obtenerse en condiciones de operación moderadas y medias (520 y 550°C), solamente formándose la fase $(\text{Fe,Cr})\text{Al}_3$ si la temperatura de deposición es de 580°C.
- **HCM12A.** Es el sustrato más ensayado, observando que los recubrimientos están formados por las fases $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$ y $(\text{Fe,Cr})\text{Al}_3$ en casi todos los recubrimientos, excepto aquellos obtenidos con condiciones experimentales suaves (temperatura de 520°C, relaciones de gases y tiempos de deposición bajos)
- **AISI 430.** Sobre este acero de estructura ferrítica se forma únicamente la fase $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$, registrándose los mayores espesores.

Se puede deducir que, es posible que la estructura ferrítica del acero AISI 430 puede hacer que la cinética de deposición se vea incrementada favoreciendo la formación de recubrimientos monofásicos, ya que los espesores obtenidos son los mayores. Por el contrario, las estructuras martensíticas de los aceros P-91, P-92 y HCM12A pueden hacer que los recubrimientos obtenidos sean ligeramente más finos, con posibilidad de formación de dos fases intermetálicas.

Se podrá deducir que, las diferencias microestructurales entre los sustratos influyen en el espesor obtenido, de manera que los mayores espesores se obtienen cuando la estructura es ferrítica, y siendo menores los recubrimientos sobre estructuras martensíticas. Las diferencias en las fases intermetálicas obtenidas se van a estudiar detenidamente en epígrafes posteriores.

Las diferencias de los recubrimientos obtenidos sobre los sustratos P-91 y P-92 con los obtenidos en el acero HCM12A, pueden ser debidas, a diferencias en los elementos de aleación, más que a diferencias microestructurales.

IVb.4.1.3.2. Efecto de los diferentes elementos de aleación.

El elemento de aleación mayoritario y que mayor influencia va a ejercer es el cromo, ya no sólo por la diferente microestructura que provoca en el material base, sino también por su influencia en el espesor del recubrimiento y el comportamiento del aluminuro de hierro obtenido en la oxidación a altas temperaturas [92, 232]. Pero de igual manera, los elementos de aleación minoritarios también pueden tener su importancia en la formación del recubrimiento (en la tabla III.I quedaban recogidas las composiciones de los aceros P-91, P-92, HCM12A y AISI 430).

El caso principal a estudiar por tanto es el del cromo, ya que se ha visto que se incorpora de manera significativa en los recubrimientos. Pero es de suponer que el resto de elementos de aleación también tengan una ligera presencia en el recubrimiento, sobre todo aquellos que en el material base se encuentren formando parte de la matriz y no en forma de fases precipitadas. Durante la formación de los recubrimientos, los átomos de aluminio (aportados por la fase gaseosa) interaccionan con el sustrato, y no solamente con los átomos de hierro, sino también con todos aquellos que se alojen en la estructura cristalina, como son el cromo, el carbono, el silicio y otros elementos de aleación minoritarios específicos de cada sustrato.

El efecto de los elementos de aleación se puede observar mediante la simulación termodinámica. La simulación se basa en obtener las fases más estables en condiciones de equilibrio al hacer variar la fracción molar de cromo en dos sistemas Al/Fe. En el primer sistema, las relaciones Al/Fe hacen que la fase estable cuando la fracción molar de cromo es cero sea el Fe_2Al_5 . En la segunda simulación, la fase estable a fracciones molares de cromo nulas es el FeAl_3 . En las figuras IVb.38 y IVb.39 se presentan los diagramas obtenidos de las fases en el equilibrio al variar la fracción molar de cromo.

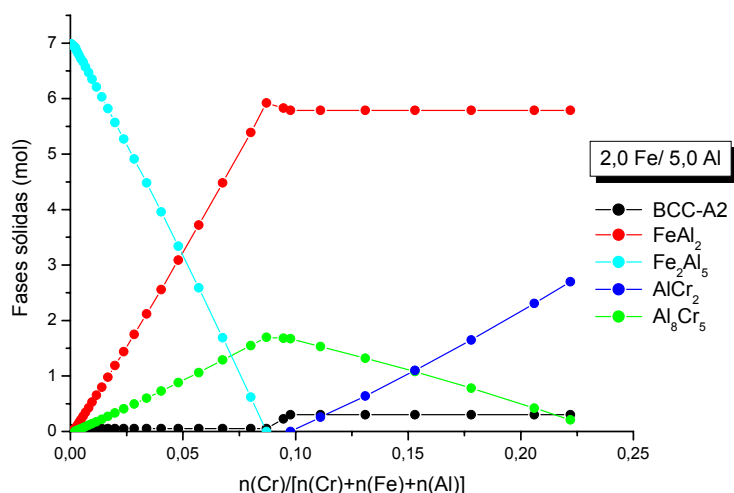


Figura IVb.38. Evolución de fases en el equilibrio en el sistema Fe/Al/Cr al variar la fracción molar de Cr. Relación Fe/Al 2/5.

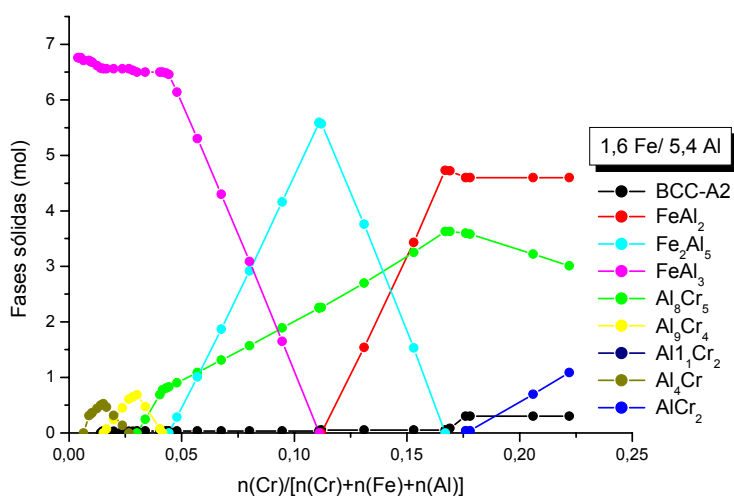


Figura IVb.39. Evolución de fases en el equilibrio en el sistema Fe/Al/Cr al variar la fracción molar de Cr. Relación Fe/Al 1,6/5,4.

En ambos diagramas, cuando la fracción molar de cromo es cero, la fase que se forma en el equilibrio es la fase estable según el diagrama de fases Fe-Al, en la primera simulación es el Fe_2Al_5 (figura IVb.38) y en la segunda el FeAl_3 (figura IVb.39). Con la introducción de cromo en el sistema, éste se incorpora a las fases intermetálicas (Fe_2Al_5 y FeAl_3 según el caso) en forma de solución sólida hasta su límite de solubilidad. Una vez superado éste, en el sistema aparecerían aluminuros de cromo y la fase intermetálica con menos cantidad de aluminio, repitiéndose la secuencia al aumentar la fracción molar de cromo.

En el caso de la relación Fe/Al 2,0/5,0, figura IVb.38, la fase más estable al no haber cromo es el Fe_2Al_5 . Al introducir Cr aparecen en el equilibrio las fases Al_8Cr_5 y FeAl_2 a expensas de la disminución de la cantidad de Fe_2Al_5 , (ya que la cantidad de Al y Fe en el sistema es constante). Cuando la fracción molar de Cr alcanza el valor

de 0,08 la fase Fe_2Al_5 ha desaparecido y comienza la disminución del Al_8Cr_5 por la aparición de la fase FeAl y posteriormente otro aluminuro de cromo, AlCr_2 .

Al realizar el estudio partiendo de la relación Fe/Al 1,6/5,4 (figura IVb.39) la fase estable en el equilibrio es el FeAl_3 , y al incorporar Cr en el sistema comienzan a aparecer y desaparecer secuencialmente las fases Fe_2Al_5 , FeAl_2 y FeAl , y los aluminuros de cromo Al_4Cr , Al_9Cr_5 , Al_8Cr_5 y AlCr_2 .

Este estudio muestra que, en el rango de estabilidad de las fases Fe_2Al_5 y FeAl_3 , el aumento de la fracción molar de cromo hace que la cantidad de estas fases disminuyan y que se forme más cantidad de aluminuros de cromo.

Pero en la formación de los recubrimientos, existe un aporte continuo de átomos de aluminio, hierro y cromo, por eso, esta simulación termodinámica no representa las condiciones de deposición reales. En el caso en estudio, la influencia que el cromo ejerza en la formación de los recubrimientos hay que estudiarla, no ya sólo desde el punto de vista termodinámico, sino tratando la incorporación de cromo y otros elementos de aleación como impurezas sustitucionales en las fases intermetálicas de los recubrimientos (por analogía con otros autores).

Según Akdeniz y Mekhrabov, en un estudio realizado sobre el efecto de impurezas sustitucionales en capas de difusión basadas en FeAl , se afirma que elementos como el cromo, silicio y cobre hacen que disminuya el coeficiente de actividad del aluminio en la red durante la formación de la fase FeAl , disminuyendo de este modo el espesor de la capa generada [298, 299]. Para extrapolar estos resultados a la presente investigación, se puede suponer que, en las fases intermetálicas Fe_2Al_5 y FeAl_3 , el efecto que provoquen los elementos de aleación sea similar al ejercido en las capas de FeAl .

Por otro lado, según Christolou, la presencia de cromo en los recubrimientos hace que el espesor de éstos sea menor al que se obtendría de no haberse incorporado a las fases intermetálicas, ya que el cromo impide significativamente la difusión del aluminio durante el proceso de crecimiento [281].

Es de suponer por tanto, que el espesor del recubrimiento pueda depender en cierta medida de la cantidad de cromo que alojen las fases intermetálicas. La cantidad de cromo que se incorpore en los recubrimientos va a depender de la aleación del sustrato.

- Recubrimientos sobre P-91 y P-92. La cantidad de cromo que se introduce en los intermetálicos oscila alrededor del 4,5 % atómico (según los resultados obtenidos mediante microanálisis EDX).
- Recubrimientos sobre HCM12A. Al ser ligeramente superior la cantidad de cromo en el acero HCM12A que en los aceros P91 y P-92, los análisis EDX muestran que el cromo incorporado en los recubrimientos es aproximadamente del 4,8 % atómico.
- Recubrimientos sobre AISI 430. En este caso el recubrimiento incorpora cantidades de cromo alrededor del 5,5-6,0 % atómico. Hacer notar que el porcentaje de este elemento en el AISI 430 es alrededor del 16%.

A partir del análisis de la influencia de los elementos de aleación, en especial de la cantidad de cromo en los sustratos, cabría deducir que los espesores de los recubrimientos seguirían la siguiente tendencia creciente, en función del sustrato, mayores cantidades de cromo implicarían menores espesores:

Recubrimientos sobre AISI 430 < HCM12A < P-91 y P-92.

Pero según los resultados experimentales, en la mayoría de los casos ensayados la tendencia que siguen los espesores no es ésta, sino la siguiente:

Recubrimientos sobre HCM12A < P-91 y P92 < AISI 430.

La razón de esta discordancia aparente radica en que, como ya se ha comentado, no solamente influyen los elementos de aleación del sustrato, sino también la microestructura característica de cada uno. En los recubrimientos de los aceros ferrítico-martensíticos P-91, P-92 y HCM12A, con microestructuras martensíticas similares (aun teniendo la del HCM12A un 30% de ferrita) la ligera diferencia de espesores de los recubrimientos puede ser atribuida al hecho de la mayor

incorporación de cromo en los recubrimientos obtenidos sobre el acero HCM12A, hace que los espesores sean menores.

En los recubrimientos depositados sobre el acero AISI 430, aun siendo en aquellos donde se incorpora una mayor cantidad de cromo, los espesores son los mayores. En este caso, que el acero AISI 430 tenga una microestructura ferrítica tiene más influencia en el espesor de los recubrimientos (aumentando el espesor con respecto a sustratos martensíticos) que la mayor cantidad de cromo incorporado (disminuyendo el espesor al incrementarse la cantidad de cromo).

Comentar el hecho de que los espesores de los recubrimientos dependen, en condiciones de deposición similares, del sustrato utilizado, tiene influencia tanto la microestructura como los elementos de aleación. En la tabla IVb. XII se resume esta dependencia en los sustratos utilizados en el trabajo.

Tabla IVb.XII. Resumen de la influencia del sustrato en los espesores de los recubrimientos.

| <i>Espesor de los recubrimientos sobre sustratos con:</i> | |
|--|---|
| Diferente microestructura | Ferrítica > Ferrítica-martensítica o Martensítica |
| Diferente % Cr | Si el % Cr es mayor, el espesor disminuye |
| Influencia relativa: Efecto de la microestructura > Efecto del % Cr en aleación | |

Se deduce que el efecto que ejerce la microestructura es mayor al de la cantidad de cromo en los recubrimientos, ya que, los mayores recubrimientos se han obtenido en el acero AISI 430 que tiene una estructura ferrítica (favorece espesores mayores), pero que los recubrimientos sobre el acero AISI 430 son los que incorporan mayor cantidad de cromo (favorece espesores menores).

IVb.4.2. CRECIMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS.

Una vez analizados y caracterizados los recubrimientos obtenidos, se va a proceder a realizar el estudio del mecanismo de crecimiento sobre la superficie de los sustratos, apoyado en los procesos de reacción difusión en estado sólido y otros estudios de crecimiento de capas de aluminuros de hierro encontrados en la bibliografía. Este estudio permite la presentación de un posible mecanismo global de crecimiento de los recubrimientos introduciendo, las diferencias que se puedan

producir por el efecto de la microestructura y/o los elementos de aleación de los sustratos.

IVb.4.2.1. Mecanismo de crecimiento mediante reacción-difusión.

Durante la exposición de resultados se ha introducido la teoría de que el crecimiento de los recubrimientos obtenidos en esta investigación se puede producir mediante un mecanismo de reacción-difusión, a semejanza de los obtenidos mediante procesos de “*pack cementation*” [294].

Un resultado muy indicativo de que el mecanismo de crecimiento es el propuesto es el hecho de que, en los microanálisis en línea EDX realizados a los cortes transversales de los recubrimientos, se obtienen perfiles con una composición de los elementos aluminio, hierro y cromo prácticamente constante a lo largo de todo el recubrimiento y produciéndose un cambio abrupto en la interfase recubrimiento-sustrato.

La reacción-difusión es uno de los posibles mecanismos de crecimiento de capas en la interfase de dos compuestos, en este caso el sustrato y el aluminio en la superficie (que proviene de las reacciones de descomposición y reducción de los precursores gaseosos), en el cual se produce una alternancia entre dos fenómenos fundamentales [300]:

- La difusión de átomos, a lo largo de la capa generada en direcciones opuestas (a través del recubrimiento).
- La reacción química de los elementos en las interfases de la capa generada. Esta reacción se produce entre los átomos de un reactante, que mediante difusión a lo largo del recubrimiento llegan a la zona de reacción, y los átomos del otro reactante que se encuentra en la interfase capa generada/sustrato.

En general, el crecimiento de una capa puede darse por la reacción en las dos interfases, es decir, la interfase reactante 1/capa generada y la interfase reactante 2/capa generada. Pero en los recubrimientos obtenidos por CVD-FBR, el crecimiento se produce a través de la reacción entre átomos de aluminio y de hierro

en la interfase recubrimiento-substrato, siendo los átomos de aluminio los que principalmente difunden a lo largo del recubrimiento, hasta llegar a la interfase de reacción [297, 300]. En la figura IVb.40 se muestra un esquema general del crecimiento del recubrimiento.

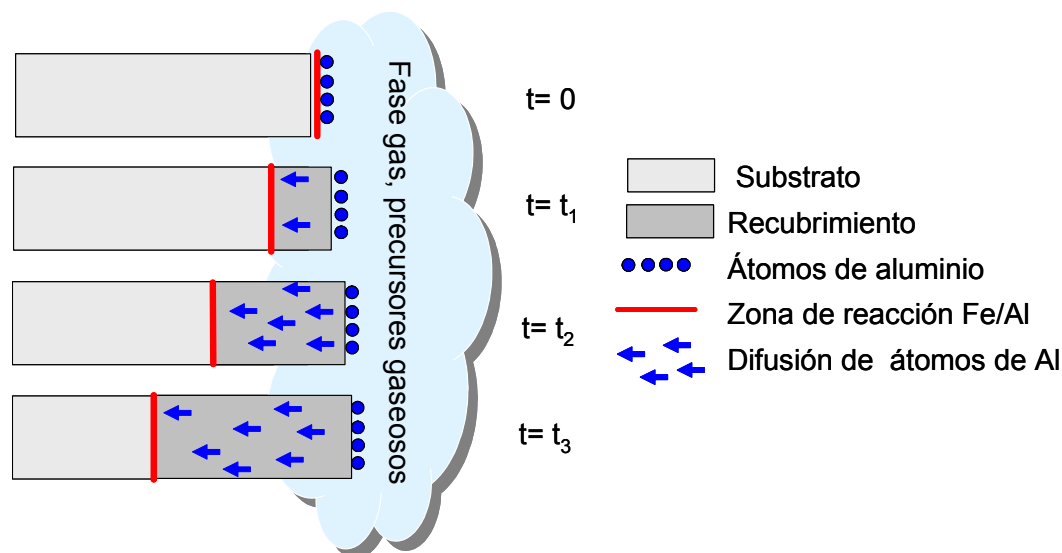


Figura IVb.40. Esquema general de un posible mecanismo de crecimiento de las capas basadas en aluminuros de hierro en el proceso de aluminización de aceros por CVD-FBR.

Inicialmente, están en contacto, la superficie del sustrato, con la fase gaseosa, en la cual se encuentran los precursores del proceso CVD. Se produce la descomposición de estos precursores obteniendo átomos de aluminio en la superficie. La reacción Al/Fe se produce en la interfase sustrato-fase gas, con la formación, nucleación, de las primeras moléculas del intermetálico, a lo largo de toda la superficie.

En el instante inmediatamente posterior, la superficie del sustrato ya no está en contacto directo con el aporte de aluminio, la fase gaseosa, con lo que los átomos migrarían, principalmente los de aluminio, mediante procesos difusivos, a lo largo de esa pequeña capa de intermetálico generada hasta la interfase recubrimiento-substrato. Al llegar a la interfase se produciría nuevamente la reacción Fe/Al, generándose una nueva intercara de recubrimiento.

El crecimiento de recubrimiento se produce entonces en la superficie recubrimiento-substrato, a expensas de la difusión principal del aluminio desde la superficie del recubrimiento hasta la zona de reacción.

IVb.4.2.1.1. Reacción-difusión en los recubrimientos generados sobre los aceros P-91, P-92, HCM12A y AISI 430 mediante la aluminización por CVD-FBR.

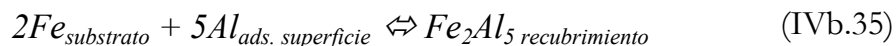
En función de los resultados obtenidos, se van a destacar las características más importantes para poder explicar el mecanismo de crecimiento de los recubrimientos.

- La fase cuya formación se ve más favorecida es el Fe_2Al_5 . Por un lado, aparece en todos los recubrimientos obtenidos y sobre todos los materiales y por otro, es la que se forma únicamente cuando las condiciones son, bien bajas relaciones de gases reactivos, baja temperatura o bien tiempo de deposición corto.
- La fase FeAl_3 no se obtiene en todos los recubrimientos. Aparece cuando las condiciones son más enérgicas, bien sea por una mayor relación de gases reactivos, bien un mayor tiempo de deposición o un incremento de la temperatura; estas condiciones son las que favorecen recubrimientos de mayor espesor. Esta fase no aparece en los recubrimientos obtenidos sobre todos los sustratos y no se ha detectado en ninguno realizado sobre el acero AISI 430.
- La formación de los recubrimientos se produce por un proceso de nucleación y crecimiento, que a medida que transcurre el proceso de deposición cubren toda la superficie del sustrato, siendo los responsables de la rugosidad superficial en los recubrimientos obtenidos.

A continuación se va a explicar un posible mecanismo de crecimiento de los recubrimientos basados en aluminuros de hierro, apoyándose en los resultados obtenidos experimentalmente.

La primera etapa se produce en la atmósfera de reacción, donde se generan los precursores gaseosos por reacción de las partículas de aluminio y los gases reactivos. Estos precursores de aluminio, dan lugar en la superficie del sustrato, a átomos de aluminio que quedan adsorbidos sobre ésta. La formación de los átomos de aluminio se produce principalmente mediante la reacción de descomposición del precursor AlCl (reacción IVb.24).

Cuando los primeros átomos de aluminio están adsorbidos en la superficie del acero, la fase que se forma es el compuesto Fe_2Al_5 , por la reacción química entre ambos. En todos los recubrimientos obtenidos experimentalmente se produce la reacción:



Este hecho ha sido corroborado por otros autores como Bhattacharya y colaboradores [230] que establecen que la nucleación de la fase Fe_2Al_5 está más favorecida que la de la fase $FeAl_3$, por tener un calor de formación efectivo menor. Por lo tanto, la energía superficial que hay que vencer en los primeros momentos de la nucleación va a ser menor para la fase Fe_2Al_5 , viéndose favorecida su formación.

De esta forma nuclea y crece una primera capa del compuesto Fe_2Al_5 (realmente sobre los aceros ferrítico-martensítico a inoxidable ferrítico se ha visto que se forma el $(Fe,Cr)_2Al_5$). Posteriormente, los átomos de aluminio que proceden de la descomposición de los gases precursores tienen que difundir a través de esa primera capa formada para alcanzar la zona de reacción, la intercara recubrimiento-substrato.

La reacción Fe/Al se da tras la difusión, principalmente de átomos de aluminio, a través del intermetálico. La difusión predominante del aluminio se puede explicar sabiendo que:

- En la fase Fe_2Al_5 el coeficiente de interdifusión del hierro es menor que el de aluminio, en torno a un orden de magnitud [284]. Por lo tanto, en el intermetálico Fe_2Al_5 , la velocidad de difusión de átomos de aluminio estará más favorecida y será más rápida que la de átomos de hierro.
- La energía de activación para la difusión del aluminio dentro de la fase Fe_2Al_5 es menor que para el hierro, 107 frente a 171 kJ/mol [219], lo que hace suponer que sea el átomo de aluminio el que migre a lo largo del recubrimiento.
- En el crecimiento de la fase Fe_2Al_5 mediante el mecanismo de reacción difusión, el coeficiente correspondiente a la de difusión de aluminio durante el crecimiento del intermetálico resulta ser cinco órdenes de magnitud superior al del hierro [284].

Por lo tanto, se va a producir una difusión continua de átomos de aluminio a través del Fe_2Al_5 , ya que el aporte de nuevos átomos de aluminio en la superficie del recubrimiento se produce de forma continua durante todo el proceso. Por otro lado, la difusión del aluminio a través del Fe_2Al_5 es mediante un movimiento de vacantes. Al llegar el aluminio hasta la interfase substrato-recubrimiento se produce nuevamente la reacción química con formación del intermetálico Fe_2Al_5 . En la figura IVb.41 se muestra un esquema resumen del posible mecanismo de reacción-difusión propuesto para la formación de la fase Fe_2Al_5 .

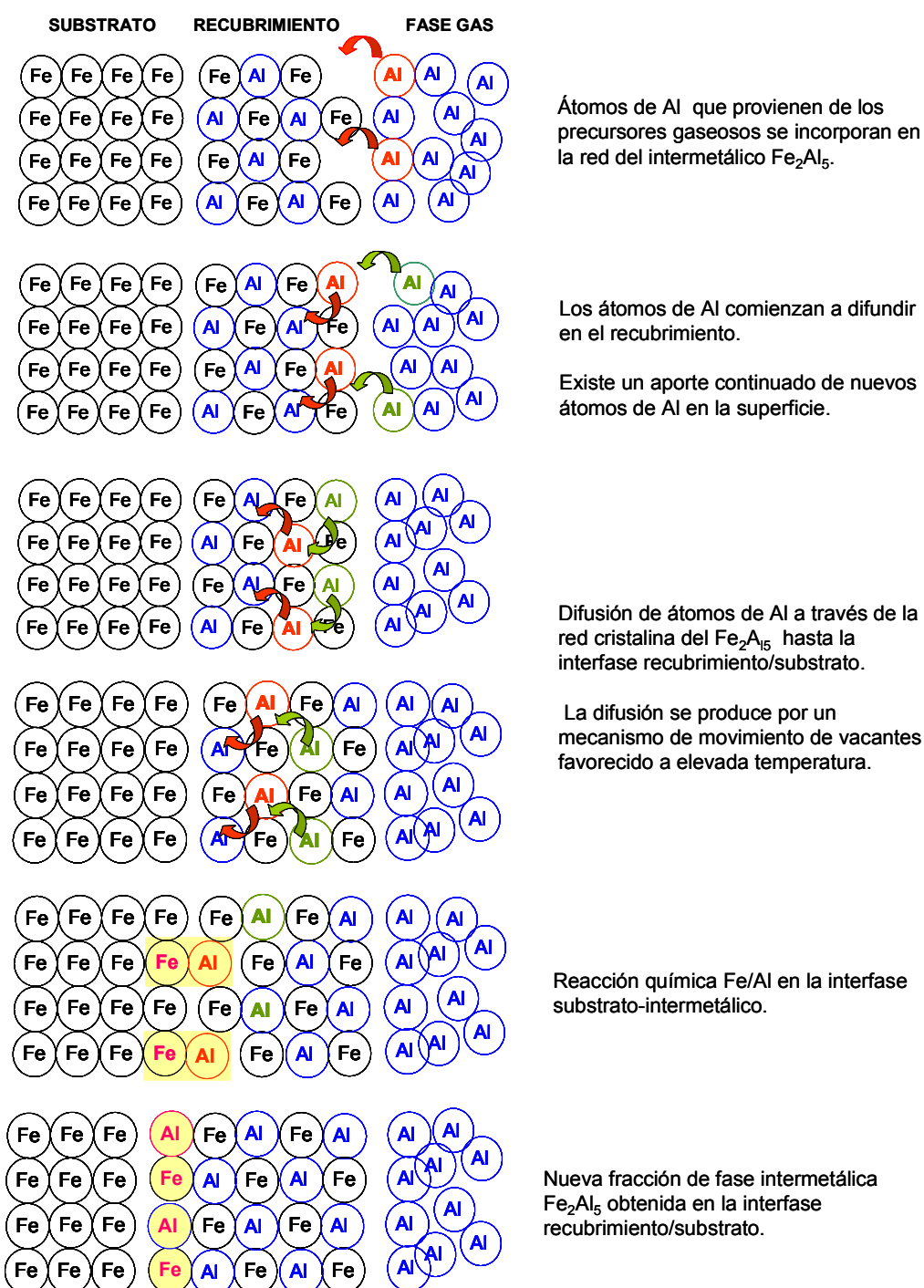


Figura IVb.41. Mecanismo de crecimiento reacción/difusión propuesto para la fase Fe_2Al_5 .

Los resultados experimentales confirman el mecanismo de crecimiento propuesto, debido principalmente a:

- La cantidad de los elementos aluminio, cromo y hierro obtenida en el recubrimiento son prácticamente constantes a lo largo de él, con un abrupto cambio de composición en la interfase recubrimiento/substrato.
- La morfología ligeramente irregular y serrada de las interfases recubrimiento/substrato es indicativa del mecanismo de reacción-difusión en el crecimiento de la fase Fe_2Al_5 y de que los átomos de aluminio sean los que principalmente difundan a lo largo del recubrimiento [221]. Por otro lado, estas irregularidades pueden ser debidas a un ataque superficial del material base en los momentos iniciales del proceso de deposición.

Esta morfología de la interfase recubrimiento/substrato es consecuencia de que, aún siendo los átomos de aluminio los que principalmente difunden a lo largo del recubrimiento, existe una mínima difusión de hierro en el Fe_2Al_5 debido a que el coeficiente de difusión del hierro en el crecimiento de la fase Fe_2Al_5 es 10^5 veces menor que el del aluminio[284]). Esta ligera difusión del hierro provoca que el frente de reacción en la interfase no sea del todo plano, sin con morfología serrada, tal y como han expuesto Bouayad y colaboradores [221].

Durante el crecimiento de la fase Fe_2Al_5 se están produciendo dos fenómenos conjuntamente, el de la difusión de átomos de aluminio a lo largo del Fe_2Al_5 y la reacción química entre el substrato y el aluminio difundido, pudiéndose dar una competencia entre ambos procesos.

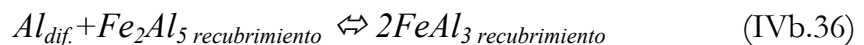
En términos generales, cuando la capa de Fe_2Al_5 es fina, el tiempo que tardan en difundir los átomos de aluminio hasta la interfase es lo suficientemente corto como para que haya átomos de aluminio suficientes para que la velocidad de la reacción química Fe/Al sea la que rija la cinética de deposición. Al transcurrir la deposición, el espesor de la capa se hace mayor, con lo que se produce un aumento en el tiempo requerido para que los átomos de aluminio difundan hasta la superficie del substrato. Al transcurrir el tiempo de deposición, la velocidad de difusión de los átomos de aluminio puede llegar a ser más lenta que la velocidad de reacción Fe/Al

en la interfase recubrimiento/substrato; en este punto, al tardar más tiempo en difundir los átomos de aluminio, éstos pueden reaccionar con la fase Fe_2Al_5 y formar una nueva fase más enriquecida en aluminio, el intermetálico $FeAl_3$.

Como consecuencia de esta variación en la velocidad de difusión de los átomos de aluminio, se pueden dar dos tipos diferentes de control en el crecimiento de los recubrimientos.

- **Control por la reacción química.** Se produce cuando el aporte de átomos de aluminio a la superficie del sustrato se mantiene constante. La velocidad de crecimiento de la fase Fe_2Al_5 viene dada por la cinética química de la reacción de formación del intermetálico. Generalmente, estas reacciones siguen una cinética de primer orden, siendo entonces el incremento del espesor directamente proporcional al tiempo de deposición.
- **Control por la difusión.** La velocidad de difusión no es lo suficientemente elevada como para que el aporte de átomos de aluminio a la superficie del sustrato sea constante. Por lo tanto, la velocidad de crecimiento del intermetálico disminuye, debido a ese menor aporte de aluminio en la interfase recubrimiento/substrato. En este punto, la dependencia del crecimiento con el tiempo sigue una ecuación de tipo parabólico, regida por la difusión del aluminio en el intermetálico.

Cuando la velocidad de difusión se hace más lenta, se puede llegar a producir un enriquecimiento en aluminio en determinadas zonas del recubrimiento, formándose el intermetálico $FeAl_3$, mediante una reacción química del tipo:



Cuanto mayor efecto ejerza el control por difusión, mayor va a ser la formación de la nueva fase en el recubrimiento, mientras que si el control del proceso se da mediante la reacción química no se forma la fase $FeAl_3$.

Durante un proceso de deposición se puede dar la combinación de ambos controles. Según los resultados experimentales, que el control del crecimiento sea bien por la

reacción química, o bien por una combinación de ambos, reacción y difusión, depende de las condiciones experimentales (temperatura, tiempo o relación de gases activadores utilizada), el cambio de control del crecimiento se observa experimentalmente cuando aparecen dos fases. Pero generalmente, condiciones experimentales que hacen que los recubrimientos sean de menor espesor (tiempos cortos o temperaturas de 520°C), el control del crecimiento viene determinado por a reacción química con formación de la fase Fe_2Al_5 , con una cinética de deposición lineal. Al transcurrir el tiempo de deposición o utilizar una temperatura mayor, se puede superar un cierto espesor crítico del recubrimiento, produciéndose el cambio en el control del crecimiento y pasando a ser por difusión. Se forma entonces la fase FeAl_3 , siendo en este periodo de tiempo la cinética de crecimiento de tipo parabólico.

En la figura IVb.42 se esquematiza la dependencia del espesor con el tiempo durante un proceso de deposición. La curva experimental obtenida al estudiar la influencia del tiempo de deposición sobre el acero HCM12A presenta un hábito similar (figura IVb.30)

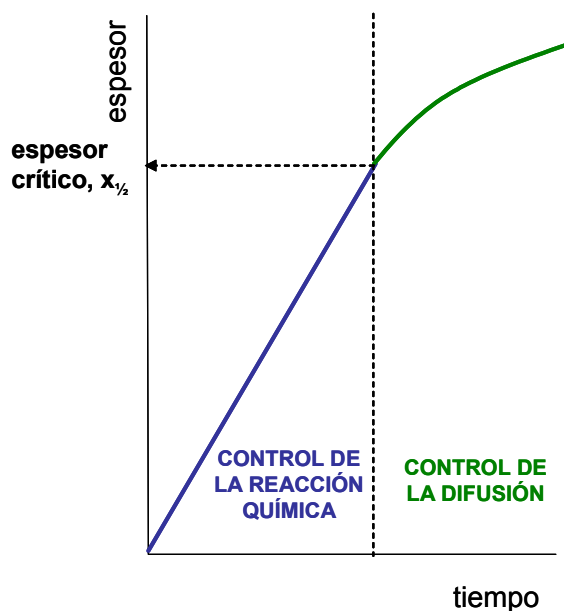


Figura IVb.42. Dependencia del espesor con el tiempo en el crecimiento de un recubrimiento mediante reacción-difusión.

El valor del espesor crítico es el que marque el cambio de control en el mecanismo de crecimiento y por tanto si la composición de los recubrimientos es mono o

bifásica. Se puede definir también como aquel para el cual las velocidades de difusión y de reacción química se igualan; se puede resumir:

- **Espesor del recubrimiento < espesor crítico.** La velocidad de difusión es mayor que la de reacción química, produciéndose el control por la reacción química y una única fase, Fe_2Al_5 .
- **Espesor del recubrimiento = espesor crítico.** Velocidades de difusión y reacción iguales.
- **Espesor del recubrimiento > espesor crítico.** La velocidad de difusión es menor que la de reacción, siendo el control del crecimiento por difusión y formación de las fases Fe_2Al_5 y FeAl_3 .

IVb.4.2.1.1.1. Diferencias según el sustrato utilizado.

De acuerdo con los resultados experimentales, según el sustrato utilizado y en condiciones experimentales iguales, existen diferencias en el tamaño de los recubrimientos así como en su composición, monofásica o bifásica. El espesor del recubrimiento va a ser función de la velocidad de crecimiento; y la composición de que se dé solamente el control por la reacción química o bien el control por reacción y difusión:

- Inicialmente, la difusión de átomos de aluminio a través de la capa de Fe_2Al_5 es independiente del sustrato ya que éste no interviene en el fenómeno de la difusión. Depende de la temperatura, la aportación de átomos de aluminio desde la fase gas y de factores intrínsecos a la estructura cristalina del Fe_2Al_5 y de otros elementos que puedan incorporarse a la fase. Ya en el apartado IVb.4.1.3.2. se ha explicado que la mayor incorporación de cromo a la fase intermetálica $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$ puede hacer que el espesor del recubrimiento sea menor. El cromo que forma parte del recubrimiento hace que la velocidad de difusión de aluminio sea menor.
- La reacción química de los átomos de aluminio con los átomos de hierro (hierro y cromo) en la interfase recubrimiento/sustrato puede depender de la microestructura del material. Según Dybkov [300], durante la etapa de reacción química, del posible mecanismo de crecimiento de reacción-difusión, se dan los procesos siguientes:

- Una vez llegados los átomos a la interfase recubrimiento/substrato se ha de producir la transición de éstos de una fase a la otra.
- Redistribución de la densidad electrónica de los orbitales resultantes en la formación de las moléculas, iones u otras agrupaciones que están incluidas en el crecimiento de la capa.
- Reacomodación de la estructura cristalina de los átomos del sustrato a la estructura cristalina de la nueva porción de recubrimiento formado.

La velocidad de reacción depende entonces de la facilidad de acomodación de los átomos de hierro y aluminio en la microestructura del intermetálico Fe_2Al_5 .

Por lo tanto, el tipo de control en el crecimiento y a su vez el espesor crítico en los recubrimientos se pueden ver afectados por:

- la diferencia en la etapa de reacción química según el sustrato, ya que su cinética de deposición es diferente según la microestructura del material.
- la diferente velocidad de difusión de átomos de aluminio a lo largo del recubrimiento según el cromo incorporado en el recubrimiento, que es diferente según la cantidad de cromo en el sustrato utilizado.

El estudio de la variación del tiempo de deposición se ha realizado sobre el acero HCM12A. En la figura IVb.43 se han representado los valores de los espesores, así como las fases que componen el recubrimiento.

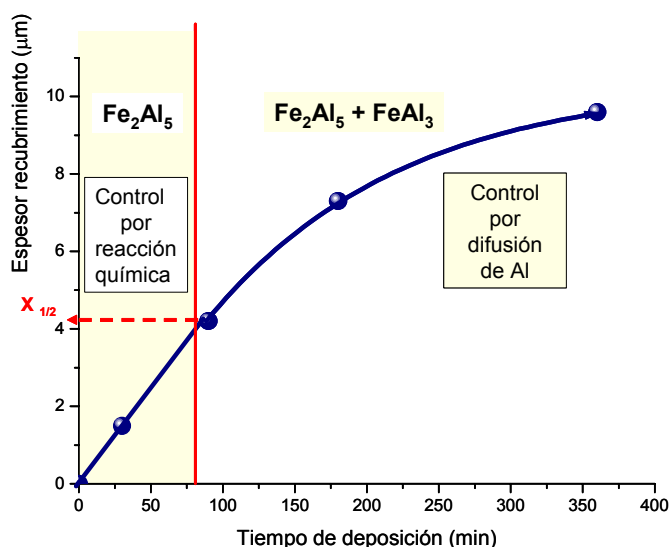


Figura IVb.43. Espesores y fases de los recubrimientos de aluminio sobre HCM12A realizados a 550°C con una relación de gases reactivos de 1/20 en función del tiempo de deposición.

Se puede ver que el valor del espesor crítico, $x_{1/2}$, ha de tomar un valor alrededor de 4 μm , ya que para los recubrimientos realizados sobre el sustrato HCM12 A a 550°C y utilizando una relación de gases activadores HCl/H_2 de 1/20, el recubrimiento obtenido tras 90 minutos de ensayo, se encontraron las fases $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$ y $(\text{Fe,Cr})\text{Al}_3$ y un espesor de 4,3 μm , pero la cantidad de FeAl_3 es baja. Posiblemente el espesor crítico ha de tomar un valor ligeramente inferior a éste.

Para comparar la diferencia entre los recubrimientos realizados con los diferentes sustratos habrá que tomar resultados de recubrimientos realizados en las mismas condiciones experimentales, ya que, como se ha comprobado, las características de los recubrimientos son muy dependientes de los parámetros de operación (tiempo, temperatura y relación de gases activadores). A la temperatura de deposición de 550°C y tras 90 minutos de ensayo, según los resultados experimentales, se observa una diferencia en el crecimiento de los recubrimientos dependiendo del sustrato utilizado.

- Recubrimientos sobre los aceros P-91, P-92 y AISI 430. El recubrimiento está formado por $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$, que es indicativo de que el crecimiento está controlado a lo largo de los 90 minutos de ensayo por la reacción química en la interfase recubrimiento/sustrato. Para estos casos, no se ha llegado al valor del espesor crítico.
- Recubrimiento sobre el acero HCM12A. Se ha visto que tras 90 minutos de ensayo se han formado las fases $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$ y $(\text{Fe,Cr})\text{Al}_3$, indicativo de que se ha producido un cambio en el mecanismo de control de la deposición, inicialmente por reacción química y al transcurrir el tiempo por la difusión en el recubrimiento.

Pero cuando los recubrimientos se realizan a 580°C, la velocidad de crecimiento aumenta con respecto a 550°C, encontrándose mayores espesores y diferencias en la composición de los recubrimientos. A la temperatura de 580°C y durante 90 minutos se obtienen los recubrimientos cuyos espesores y fases se recuerdan en la tabla IVb.XIII.

Tabla IVb.XIII. Espesores y fases de los recubrimientos obtenidos a 580°C durante 90 minutos.

| <i>Material</i> | <i>HCM12A</i> | <i>P-91</i> | <i>P-92</i> | <i>AISI 430</i> |
|---|--|--|--|--------------------------|
| Espesor (μm) | 9,5 | 8,5 | 8,7 | 10,0 |
| Fases | $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_3$ | $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_3$ | $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_3$ | Fe_2Al_5 |

Sobre el acero HCM12A se genera un recubrimiento bifásico, control del crecimiento por reacción y difusión.

Por otro lado, sobre los sustratos P-91 y P-92 aparece la fase $(\text{Fe,Cr})\text{Al}_3$. Se deduce que tras 90 minutos de ensayo a 580°C se ha superado el valor del espesor crítico.

El recubrimiento sobre acero AISI 430 presenta composición $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$, indicativo de que, aunque el espesor sea el mayor de los obtenidos, el control del crecimiento sigue siendo por reacción química, sin alcanzarse su espesor crítico.

Finalmente, cuando los experimentos se realizan a 520°C, todos los recubrimientos obtenidos están compuestos por $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$, registrándose los menores espesores. Se deduce que, los espesores obtenidos, alrededor de 2 μm , son inferiores al espesor crítico para el cambio de crecimiento en todos los sustratos.

Analizando estos resultados, se puede deducir que el tipo de sustrato influye en el mecanismo de crecimiento de los recubrimientos (a través de la microestructura del material y de la cantidad de cromo que se incorpore en el recubrimiento), y por lo tanto en las características que presente:

- La microestructura ferrítica del acero AISI 430, posiblemente favorece que el control del crecimiento sea por reacción química. Esto significa que la velocidad de la reacción química es menor que la de difusión, incluso cuando los recubrimientos son de hasta 10 μm y se obtiene una única fase $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$.
- Por el contrario, en los sustratos de estructura martensítica o ferrítico-martensítica (aceros P-91, P-92 y HCM12A) llegado un cierto valor de espesor de recubrimiento, el control del crecimiento pasa a ser la difusión,

formándose la fase $(\text{Fe,Cr})\text{Al}_3$, siendo el espesor crítico del recubrimiento sobre el acero HCM12A menor que el de los aceros P-91 y P-92.

Al comparar ambos comportamientos se deduce que la velocidad de reacción sustrato/aluminio sea posiblemente mayor en el caso de sustratos martensíticos. Este hecho puede ser debido a que, al ser la estructura martensítica de no equilibrio y con mayor energía que la ferrítica, presente mayor reactividad.

La tendencia a formar dos fases intermetálicas en el recubrimiento es mayor en el sustrato HCM12A que en los aceros P-91 y P92, al formarse éstas incluso a 550°C . El espesor crítico en los recubrimientos sobre el acero HCM12A posiblemente sea menor que en los otros dos casos, debido a la mayor incorporación de cromo en el recubrimiento, lo que hace que la difusión del aluminio esté más impedida, y por lo tanto, se alcance a menores espesores el control por difusión.

Finalmente comentar que la importancia relativa del efecto de la microestructura (la microestructura ferrítica favorece un control del crecimiento por reacción química) es mayor que el ejercido por la incorporación del cromo en el recubrimiento (que favorece que se alcance el control por difusión del aluminio). Este hecho se comprueba en el acero AISI 430, en que el control del crecimiento del recubrimiento es por reacción química únicamente, aún siendo el recubrimiento que crece sobre él el que incorpora mayor cantidad de cromo.

IVb.4.2.2. Cinética de crecimiento de los recubrimientos de aluminio.

Tal y como se ha comentado en el epígrafe IVb.4.1.3.1, el tipo sustrato tiene cierta influencia en el crecimiento de los recubrimientos basados en aluminuros de hierro y por lo tanto en el espesor y la composición monofásica o bifásica aunque las condiciones experimentales son las que tienen una mayor importancia.

La cinética de crecimiento ha de ser ligeramente diferente para los recubrimientos obtenidos sobre los diferentes sustratos, ya que si el control es por reacción química el crecimiento sigue una cinética de tipo lineal, y si por el contrario existe control por difusión, la cinética pasa a ser de tipo parabólico.

En la tabla IVb.XIV se resume la cinética de crecimiento que posiblemente presenten los recubrimientos según la temperatura y el sustrato (habiendo utilizado una relación de gases HCl/H₂ 1/20 durante 90 minutos), deducida a partir del tipo de control que se produzca en el crecimiento del recubrimiento.

Tabla IVb.XIV. Posible cinética de deposición de los recubrimientos sobre los diferentes sustratos.

| <i>Substrato</i> | <i>Cinética deposición con HCl/H₂ =1/20, 90 minutos</i> | | |
|------------------|--|---------------------|---------------------|
| | <i>520°C</i> | <i>550°C</i> | <i>580°C</i> |
| P-91 | Lineal | Lineal | Lineal + Parabólica |
| P-92 | Lineal | Lineal | Lineal + Parabólica |
| HCM12A | Lineal | Lineal + Parabólica | Lineal + Parabólica |
| AISI430 | Lineal | Lineal | Lineal |

La cinética de deposición sigue una ley de tipo lineal cuando los recubrimientos están formados por el intermetálico (Fe,Cr)₂Al₅; cuando se forman las fases (Fe,Cr)₂Al₅ y (Fe,Cr)Al₃ la cinética ha de ser, primeramente de tipo lineal, pasando, al superar el valor del espesor crítico y formarse el (Fe,Cr)Al₃ a seguir una ley de tipo parabólico.

A continuación se va a realizar una estimación del valor de la energía de activación para el crecimiento de los recubrimientos. Visto que la cinética de deposición bien puede ser lineal o también parabólica, dependiendo de la temperatura y el tiempo de deposición, el estudio se va a realizar asumiendo que las velocidades de crecimiento se calculan como el cociente entre el espesor obtenido y el tiempo de deposición.

De esta manera no se tienen en cuenta, ni el tipo de cinética que presentan (lineal o lineal/parabólica) ni sus constantes cinéticas (que se podrían obtener en un estudio de los espesores de los recubrimientos en función del tiempo, para cada temperatura). Por ese motivo, los valores que se obtengan tendrán un carácter meramente orientativo.

Por otro lado, y por analogía con otros estudios encontrados en la bibliografía, se supone que el fenómeno de crecimiento de los recubrimientos es un proceso

activado térmicamente y que depende exponencialmente con la temperatura siguiendo una ecuación tipo Arrhenius (Eq. IVb.1)

$$r = \frac{dL}{dt} = k = k_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \quad \text{Eq. IVb.1}$$

Donde:

r : velocidad de crecimiento en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

L : espesor del recubrimiento en m.

k : constante cinética en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

k_0 : factor de frecuencia en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

E : energía de activación $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

T : temperatura de operación en K.

R : constante de los gases $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

En la figura IVb.44 se presenta la dependencia del logaritmo neperiano de la velocidad de crecimiento (calculada como el cociente entre el espesor y el tiempo de deposición) en función del inverso de la temperatura, para los recubrimientos depositados sobre los cuatro substratos.

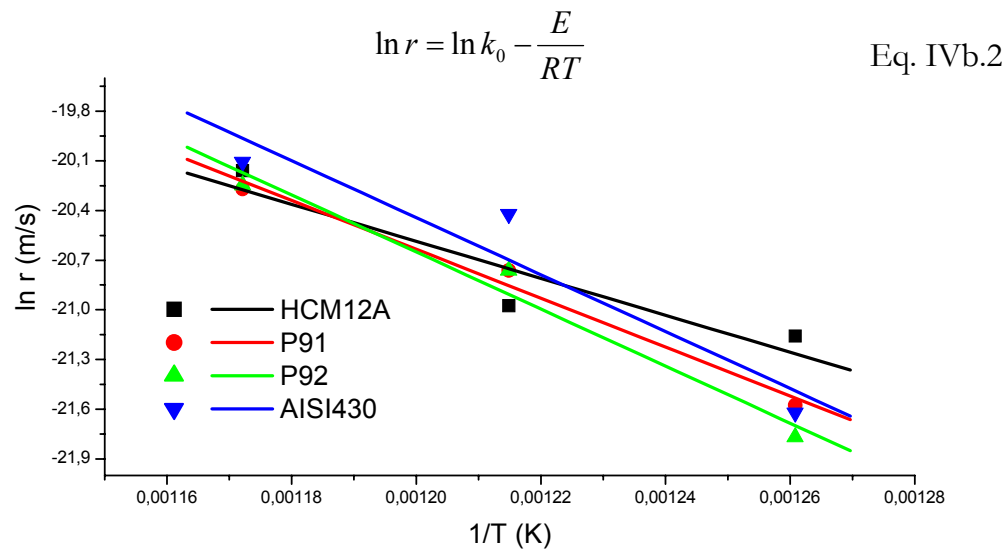


Figura IVb.44. Rectas tipo Arrhenius para el crecimiento de los recubrimientos de aluminio en los substratos HCM12 A, P-91, P-92 y AISI 430.

Las ecuaciones de velocidad aproximadas para los recubrimientos realizados con una relación de gases HCl/H_2 de 1/20 y por un tiempo de 90 minutos son las siguientes:

- Substrato HCM12 A $r(m/s) = 1,48 \cdot \exp\left(\frac{-145874}{RT}\right)$ Eq. IVb.3

- Substrato P-91 $r(m/s) = 5,50 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(\frac{-122880}{RT}\right)$ Eq. IVb.4

- Substrato P-92 $r(m/s) = 1,01 \cdot \exp\left(\frac{-143160}{RT}\right)$ Eq. IVb.5

- Substrato AISI 430 $r(m/s) = 2,60 \cdot \exp\left(\frac{-142920}{RT}\right)$ Eq. IVb.6

A partir de la ordenada en el origen y la pendiente de la recta obtenida tras el ajuste de los datos por mínimos cuadrados, se obtiene una estimación del factor de frecuencia, k_0 , y la energía de activación, E , para el crecimiento del recubrimiento (eq. IVb.2), recogiendo estos valores en la tabla IVb.XV.

Tabla IVb.XV. Coeficientes de correlación de las rectas tipo Arrhenius para los recubrimientos. Valores de la energía de activación y factor de frecuencia.

| <i>Substrato</i> | <i>Coef. de correlación</i> | <i>Ea. (kJ/mol)</i> | <i>k₀ (m/s)</i> |
|------------------|-----------------------------|---------------------|----------------------------|
| HCM12 A | -0,99 | 145,87 | 1,487 |
| P-91 | 0,99 | 122,88 | 0,055 |
| P-92 | 0,99 | 143,16 | 1,012 |
| AISI 430 | 0,95 | 142,92 | 2,596 |

En los recubrimientos obtenidos sobre los aceros HCM12A, P-92 y AISI 430, los valores de energías de activación resultan ser similares, 145,87, 143,16 y 142,92 kJ/mol, respectivamente. Por el contrario, el valor para los recubrimientos sobre el acero P-91 es algo inferior 122,88 kJ/mol.

Los valores correspondientes de la energía de activación obtenidos se pueden comparar con otros encontrados en la bibliografía. En la tabla IVb.XVI se presentan algunos de estos valores encontrados en la bibliografía, indicando en cada caso el crecimiento de qué fase corresponde, así como el método y la temperatura de obtención de cada recubrimiento.

Tabla IVb.XVI. Valores de energías de activación del crecimiento de recubrimientos basados en Fe_2Al_5 encontrados en la bibliografía.

| <i>Autor</i> | <i>$E_a(\text{kJ})$</i> | <i>Fase</i> | <i>Método obtención recubrimiento</i> | <i>$T_{\text{dep}}(^{\circ}\text{C})$</i> |
|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------------|---|--|
| Xiang y Datta [246, 294] [246] | 73,33 | Fe_2Al_5 | Pack cementation en P92 | 550-700 |
| | 48,32 | Fe_2Al_5 | Pack cementation en P92 trabajado en frío | 550-700 |
| Shahverdi y col. [219] | 109 | Fe_2Al_5 | Inmersión de hierro en aluminio fundido. | 700-900 |
| S Kobayashi y col. [84] | 141 | Fe_2Al_5 | Inmersión de acero en aluminio fundido. | 600-1100 |
| V Jindal [301] | 85 | Fe_2Al_5 | Laminado en caliente de acero y aluminio | 500-600 |
| Referencia a | | | | |
| Denner y col. | 155 | | | |
| Heumann y col | 76,1 | | | |
| Eggeler y col | 134 | | | |
| A Bouayad y col. [221] | 71,4 | Fe_2Al_5 | Inmersión de hierro en aluminio fundido. | 700-900 |

Los valores de energía de activación obtenidos para los aceros P-92, HCM12A y AISI 430 son muy similares al obtenido por Kobayashi, en un exhaustivo estudio en capas obtenidas por inmersión de hierro en aluminio fundido, 141 kJ/mol.

Comentar finalmente que, con el resto de los datos bibliográficos encontrados no se puede realizar una comparación entre estos valores debido a la incertidumbre que los mismos autores introducen en la discusión de sus resultados. Por ejemplo:

- Jindal atribuye la gran diferencia entre las energías de activación que obtiene y las que referencia a una diferencia en el contenido en elementos de aleación, como el carbono [301].
- Por otro lado, Bouayad achaca la disparidad entre los resultados a la dificultad de obtener resultados precisos en experimentos de inmersión en aluminio fundido debido al posible desprendimiento del intermetálico formado [221].

IVb.4.2.2.1. Cinética de crecimiento introduciendo la influencia de la relación de gases reactivos HCl/H_2 .

Anteriormente se ha estudiado la dependencia del crecimiento de los recubrimientos de aluminio con la temperatura, en condiciones de relación de gases activadores constante. Por ese motivo, la ecuación de velocidad dependía únicamente de la variable temperatura. Pero la velocidad de crecimiento es también función de la

cantidad de aluminio disponible en la superficie del recubrimiento. Esta cantidad de aluminio es proporcional a la cantidad de precursores gaseosos del proceso CVD y por tanto de la cantidad de gas reactivo HCl introducido en el sistema de reacción, ya que estos precursores se forman por reacción directa de las partículas de aluminio del lecho fluidizado y el gas reactivo, HCl.

Para una relación de gases fija, la ecuación tipo Arrhenius para el crecimiento del recubrimiento viene determinada por la ecuación IVb.5. El factor de frecuencia, k_0 , es el término constante de la ecuación. El valor que adopte este parámetro va a depender de las condiciones experimentales del proceso excepto de la temperatura, como del tipo de sustrato utilizado o de la relación de gases activadores HCl/H₂ introducida.

Análogamente, se puede obtener otra ecuación para el crecimiento del recubrimiento cuando la cantidad de gas reactivo HCl es variable, permaneciendo el resto de parámetros experimentales constantes. Así, en este caso, la influencia de la temperatura y el sustrato utilizados vendrán implícitos en la nueva constante de la ecuación, k_0' . Se propone una ecuación para el crecimiento en función de la concentración HCl (ecuación IVb.7), donde la velocidad es proporcional a la concentración de HCl elevada a un factor, a .

$$r(m/s) = k_0' \cdot x^a \quad \text{Eq. IVb.7}$$

Siendo:

r : velocidad de crecimiento en m/s.

k_0' : constante en m/s.

x : fracción volumétrica HCl en la mezcla reactiva H₂+HCl.

a : factor de influencia de la concentración de HCl, adimensional.

La ecuación se calcula para los recubrimientos sobre el sustrato HCM12A, ya que es del que se disponen los resultados experimentales necesarios. Al igual que en el epígrafe anterior, la velocidad, en m/s, viene dada por el cociente entre el espesor obtenido y el tiempo de deposición (en este caso 1 hora y 45 minutos). En la figura IVb.45 se muestra la recta obtenida al representar en forma doble logarítmica la ecuación cinética, ecuación IVb.8.

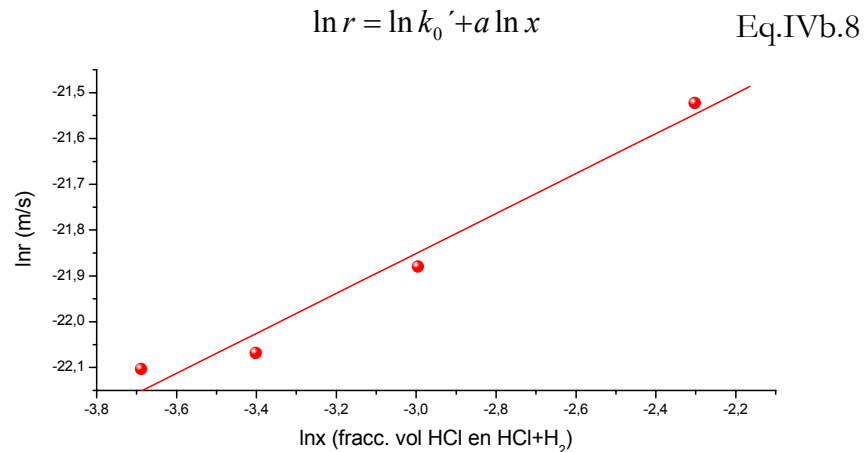


Figura IVb.45. Representación doble logarítmica de la velocidad, r , frente a x , fracción en volumen de HCl.

Una vez realizado el ajuste mediante mínimos cuadrados, los valores correspondientes a la ordenada en el origen y pendiente son:

- $\ln k_0'$: -20,543 siendo las unidades de k_0' m/s.
- a : 0,4359 factor adimensional.
- r^2 : 0,99.

Resultando la ecuación de velocidad en función de la cantidad en volumen del gas reactivo HCl de la forma:

$$r(m/s) = 1,197 \cdot 10^{-9} \cdot x^{0,436} \quad \text{Eq. IVb.9}$$

El factor k_0' es constante, para una determinada temperatura, pero conociendo la ecuación cinética de velocidad dependiente de la temperatura se puede calcular la relación de esta constante con la temperatura, mediante la ecuación IVb.10.

$$\ln k_0' = \ln \left[k_0'' \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \right] \quad \text{Eq. IVb.10}$$

Si este factor se sustituye en la ecuación IVb.11 resulta la ecuación de velocidad global para el crecimiento del recubrimiento (Eq. IVb.11).

$$\frac{dL}{dt} = r(m/s) = k_0'' \cdot \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \cdot x^a \quad \text{Eq. IVb.11}$$

Sustituyendo la energía de activación y el factor k_0'' por sus respectivos valores, para los recubrimientos sobre el acero HCM12A, resulta finalmente la ecuación global,

incluyendo la dependencia con la temperatura de operación y la cantidad de gas reactivo HCl, como (Eq. IVb.12):

$$\frac{dL}{dt} = r(m/s) = 9,36 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{-145870}{RT}\right) \cdot x^{0,436} \quad \text{Eq. IVb.12}$$

Esta ecuación de la velocidad de crecimiento del recubrimiento sobre el sustrato HCM12A engloba la dependencia del crecimiento con dos de los parámetros más importantes en el proceso de obtención de los recubrimientos, como son la temperatura y la relación de gases activadores HCl/H₂.

IVa.5. ASPECTOS RELEVANTES A DESTACAR.

En este apartado se han presentado y discutido los resultados obtenidos tras el estudio de la deposición de aluminio mediante CVD-FBR, previa simulación termodinámica del proceso de deposición, sobre cuatro sustratos diferentes, los aceros ferrítico-martensíticos P-91, P-92 y HCM12A y el inoxidable ferrítico AISI 430. Se ha estudiado también el efecto que la temperatura, relación de gases activadores y tiempo de deposición ejercen sobre las características de los recubrimientos.

Los aspectos más destacables a tener en cuenta para abordar la siguiente etapa de la investigación, la introducción de diferentes elementos reactivos en el lecho fluidizado, para así conseguir obtener recubrimientos basados en aluminuros de hierro modificados con circonio, cerio, lantano e itrio, son los siguientes:

- Tras el estudio termodinámico del proceso de deposición, se concluye que la deposición del aluminio en la superficie del sustrato se realiza a través de la descomposición y reducción de los precursores gaseosos clorados, principalmente el compuesto AlCl_3 .
- Los recubrimientos, que se forman posiblemente a través de un mecanismo de crecimiento de reacción-difusión, están formados por una fase intermetálica, $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_3$ o dos fases intermetálicas, $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_3$ y $(\text{Fe,Cr})\text{Al}_3$, dependiendo del sustrato (elementos de aleación y microestructura) y las condiciones experimentales utilizadas.
- Igualmente, la calidad y el espesor de los recubrimientos es función del tipo de sustrato utilizado, y las condiciones experimentales, obteniendo un espesor mayor al ser más elevada la temperatura, tiempo o relación de gases.

***IVc. RECUBRIMIENTOS DE ALUMINIO
MODIFICADOS CON CIRCONIO, LANTANO,
CERIO E ITRIO, OBTENIDOS
MEDIANTE CVD-FBR.***

IVc.1. OBJETO DEL ESTUDIO.

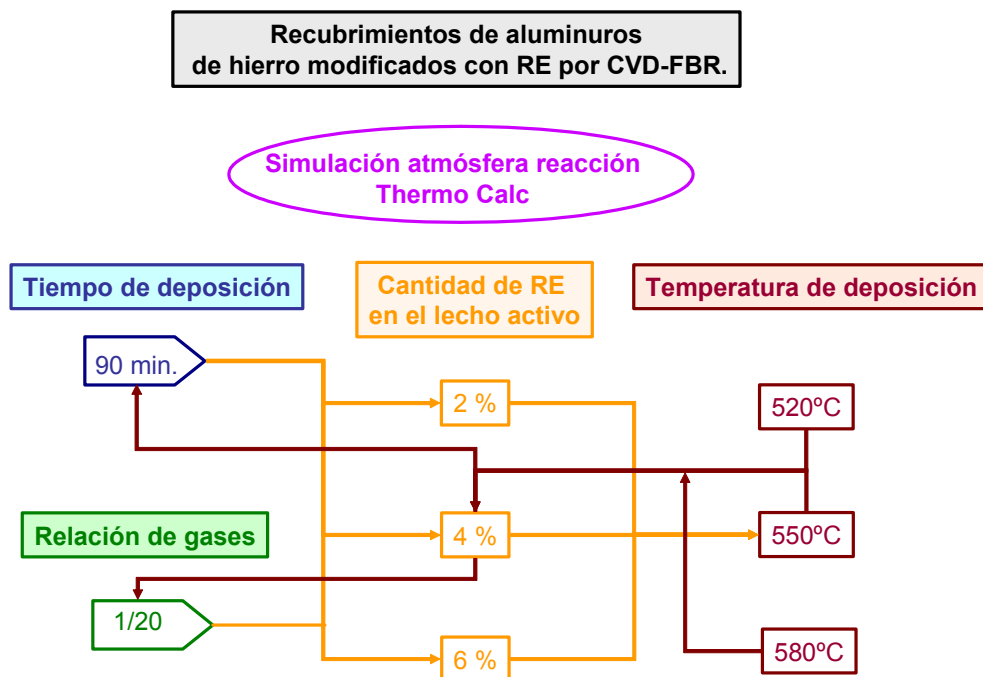
El estudio previo de los recubrimientos sobre los diferentes aceros ferrítico-martensíticos ha permitido conocer sus características, su mecanismo y cinética de crecimiento. En este estudio ha quedado determinada la influencia que la temperatura, el tiempo, la relación de gases activadores y la naturaleza del sustrato ejercen sobre los recubrimientos realizados mediante la técnica CVD-FBR.

Tal y como se ha comentado en el apartado de la introducción teórica, el efecto beneficioso que pequeñas adiciones de elementos reactivos (RE) provocan en la resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas de aleaciones formadoras de alúmina ha sido ampliamente estudiado [102, 302]. El efecto protector contra la corrosión a elevadas temperaturas que proporcionan los recubrimientos de aluminio realizados por CVD-FBR, es debido a la formación de una fina capa de alúmina en la superficie del recubrimiento, al estar éste en contacto con la atmósfera agresiva. La introducción de RE a los recubrimientos resulta altamente beneficios, ya que se mejoran diferentes aspectos como son la morfología, la composición y la adherencia de las capas de alúmina protectoras.

El objetivo que se propone a continuación, es el de realizar diferentes tipos de recubrimientos basados en aluminuros de hierro modificados con diferentes RE sobre los aceros ferrítico-martensíticos, que son materiales utilizados en diferentes componentes de las turbinas de vapor en plantas de generación de energía. Los elementos reactivos elegidos para esta investigación son lantano, cerio itrio y circonio.

Una vez realizado el estudio de los recubrimientos sin sufrir ningún tipo de modificación se aborda mejor el estudio del conocimiento de la influencia que la adición de estos RE en el lecho activo pueda ejercer sobre los recubrimientos, su composición, mecanismo y/o cinética de crecimiento.

Un resumen de las etapas que engloba esta parte de la investigación quedan recogidas en el esquema IVc.1, en donde se incluye, además del desarrollo experimental, la etapa de simulación termodinámica, fundamental para la discusión de los resultados obtenidos experimentalmente.



Esquema IVc.1. Desarrollo del estudio de los recubrimientos basados en aluminuros de hierro modificados con Zr, La, Ce e Y mediante CVD-FBR.

A continuación se presentan algunos ejemplos que muestran el efecto que los RE seleccionados en la investigación, cerio, lantano, itrio y circonio, aportan a diferentes aleaciones y recubrimientos que operan en ambientes agresivos.

- **Cerio.** El cerio y sus óxidos, en especial la ceria, CeO_2 , actúan como inhibidores de la degradación de aleaciones de aluminio, magnesio y/o acero, como en aplicaciones en celdas de combustible, en barreras térmicas y sobre todo para retardar los procesos de corrosión [303]. Se ha estudiado también el efecto que produce la introducción de cerio en los recubrimientos para mejorar la resistencia a la fricción y aumentar la dureza [304, 305], aumento de la resistencia a elevadas temperaturas [306], incluso en ambientes de sulfatos fundidos [307].
- **Lantano.** Al igual que el elemento reactivo cerio, el lantano se adiciona a aleaciones y recubrimientos con objeto de mejorar propiedades de resistencia a la corrosión a elevadas temperaturas [306, 308], como por ejemplo en recubrimientos basados en aluminuros de níquel [309] o de hierro [310].

- **Itrio.** Este elemento, junto con su óxido, el Y_2O_3 , son de los más investigados como RE. Sus principales efectos beneficiosos afectan, como en los casos anteriores, a la resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas, por ejemplo en aleaciones Fe-Al [117] y en recubrimientos basados en aluminuros de hierro [311], incluso utilizando la técnica de CVD-FBR a 1100°C sobre aleaciones base titanio [192]; también ha resultado ser útil en recubrimientos obtenidos para aplicaciones tribológicas y de resistencia al desgaste y a la erosión [312-314].
- **Circonio.** Junto con el itrio, es uno de los elementos más estudiados, debido sobre todo a las excelentes propiedades de la zirconia, ZrO_2 , ya que evita el desprendimiento de las capas de alúmina en procesos de oxidación de recubrimientos de difusión [101] o recubrimientos basados en FeAl [90], al tiempo que mejora las propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión del FeAl utilizado como material base [99, 315].

El estudio se comienza con una simulación termodinámica realizada con Thermo Calc, para así poder fijar las condiciones experimentales de partida y analizar la influencia que la introducción de los RE en el lecho activo ejercen sobre la atmósfera de reacción y los procesos de obtención de aluminio en la superficie del sustrato.

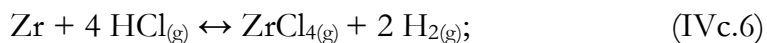
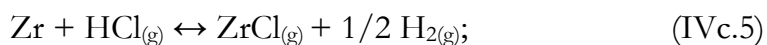
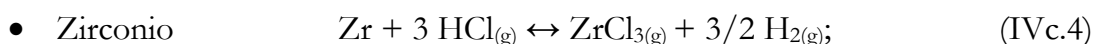
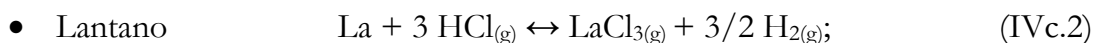
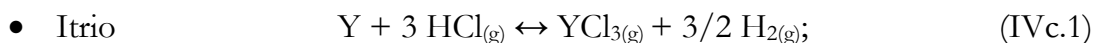
IVc.2. ESTUDIO TERMODINÁMICO DEL SISTEMA CVD-FBR MODIFICADO CON DIFERENTES ELEMENTOS REACTIVOS.

Previo al estudio y optimización de los parámetros fundamentales de la aluminización modificada con diferentes RE de los aceros objeto de estudio, se realizó un estudio mediante simulación termodinámica de las posibles reacciones que podrían tener lugar durante el proceso CVD, y el posible cambio de la atmósfera de reacción con la introducción del RE en el lecho fluidizado. Se ha estudiado la dependencia con variables tan importantes como la temperatura y la cantidad de gas reactivo HCl.

IVc.2.1. REACCIONES QUE ORIGINAN LOS PRECURSORES GASEOSOS DE LOS ELEMENTOS REACTIVOS.

En un proceso de CVD-FBR, la generación de los precursores gaseosos de la deposición son generados “*in situ*” en el reactor, al reaccionar el gas reactivo HCl con la parte activa del lecho fluidizado. En las deposiciones modificadas con los diferentes RE, en el lecho activo se han introducido pequeñas cantidades de estos elementos reactivos, con lo cual, reaccionan también con el HCl, formándose los cloruros correspondientes

En la figura IVc.1 se muestra la variación de la energía libre de Gibbs de reacción en función de la temperatura, de los diferentes cloruros que podrían originarse al reaccionar los RE con el gas reactivo HCl. Las reacciones que los producen son:



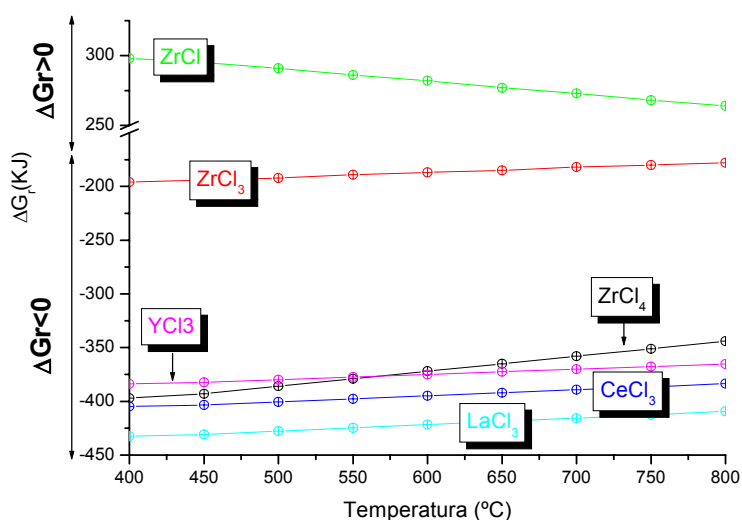


Figura IVc.1. Energía libre de reacción (kJ) de las reacciones de formación de cloruros de metales reactivos.

Como se observa en la figura IVc.1, las energías de Gibbs de formación de los compuestos YCl_3 , LaCl_3 , CeCl_3 , ZrCl_3 y ZrCl_4 son muy negativas en el rango de temperaturas comprendido entre 400 y 800°C, indicando que la generación de estos compuestos está muy favorecida, resultando muy estables. Por el contrario, la reacción de formación del ZrCl presenta una energía libre de Gibbs de reacción positiva para todo el intervalo de temperaturas por lo que, su formación no está favorecida. En la tabla IVc.I se presentan los valores de las energías de Gibbs de reacción a las temperaturas de 520, 550 y 580°C, que son las temperaturas de experimentación.

Tabla IVc.I. Energías de reacción 520, 550 y 580°C de varias reacciones de RE implicados en la generación de precursores, siendo el gas reactivo HCl.

| Reacción | $\Delta G_r (\text{kJ})$ | | |
|--|--------------------------|--------|--------|
| | 520°C | 550°C | 580°C |
| $\text{Y} + 3 \text{HCl}_{(\text{g})} \leftrightarrow \text{YCl}_{3(\text{g})} + 3/2 \text{H}_{2(\text{g})}$; | -378,8 | -377,4 | -374,7 |
| $\text{La} + 3 \text{HCl}_{(\text{g})} \leftrightarrow \text{LaCl}_{3(\text{g})} + 3/2 \text{H}_{2(\text{g})}$; | -425,6 | -424,7 | -422,5 |
| $\text{Ce} + 3 \text{HCl}_{(\text{g})} \leftrightarrow \text{CeCl}_{3(\text{g})} + 3/2 \text{H}_{2(\text{g})}$; | -399,1 | -397,7 | -398,8 |
| $\text{Zr} + 3 \text{HCl}_{(\text{g})} \leftrightarrow \text{ZrCl}_{3(\text{g})} + 3/2 \text{H}_{2(\text{g})}$; | -191,1 | -189,3 | -187,4 |
| $\text{Zr} + 4 \text{HCl}_{(\text{g})} \leftrightarrow \text{ZrCl}_{4(\text{g})} + 2 \text{H}_{2(\text{g})}$; | -382,6 | -377,4 | -376,3 |
| $\text{Zr} + \text{HCl}_{(\text{g})} \leftrightarrow \text{ZrCl}_{(\text{g})} + 1/2 \text{H}_{2(\text{g})}$; | 289,3 | 286,5 | 282,3 |

Salvo en el caso de la formación del ZrCl , estos valores de energías libres de Gibbs de formación tan negativos inducen a pensar que, aún introduciendo en el reactor CVD-FBR una cantidad de estos elementos reactivos considerablemente menor a la

de aluminio, van a reaccionar con el cloruro de hidrógeno y formar estos compuestos volátiles con unas presiones parciales similares a los precursores de aluminio, ya que las reacciones están muy favorecidas.

Por otro lado, la gran estabilidad de los cloruros de RE, excepto el ZrCl , hace a pensar que sea muy difícil la deposición de estos RE en la superficie del sustrato junto con la de aluminio, vía descomposición o reducción con hidrógeno de los cloruros de los diferentes RE.

La introducción de pequeñas cantidades de RE en el sistema, induce modificaciones en la composición de la atmósfera en la que se produce la deposición. Este cambio en la composición de la atmósfera en el proceso CVD-FBR puede ejercer también influencia en las reacciones que dan origen a la deposición del aluminio en la superficie del sustrato.

IVc.2.2 EVOLUCIÓN DE LOS PRECURSORES GASEOSOS DEL PROCESO CVD-FBR MODIFICADO CON ELEMENTOS REACTIVOS.

IVc.2.2.1. Influencia de la cantidad de gas reactivo HCl.

Mediante el programa Thermo Calc, se ha realizado el estudio de la evolución de la atmósfera de reacción en los sistemas de deposición aluminio/RE cuando se varía la cantidad de gas reactivo, HCl, manteniendo el resto de variables similares a los parámetros experimentales. A continuación se muestran los resultados correspondientes a los diferentes sistemas de deposición.

IVc.2.2.1.1. Sistema aluminio/zirconio.

En primer lugar se estudió el efecto que la variación del gas reactivo HCl ejerce en la generación de los compuestos gaseosos en el sistema de aluminización modificado con el circonio. En la figura IVc.2 se presenta la variación de las presiones parciales en equilibrio de los precursores gaseosos al variar el número de moles de HCl.

Los compuestos que se forman con unas presiones parciales mayores de 10^{-12} atmósferas son los precursores gaseosos del aluminio además de dos cloruros de zirconio el ZrCl_4 y el ZrCl_3 , aquellos cuya energía de reacción era muy negativa.

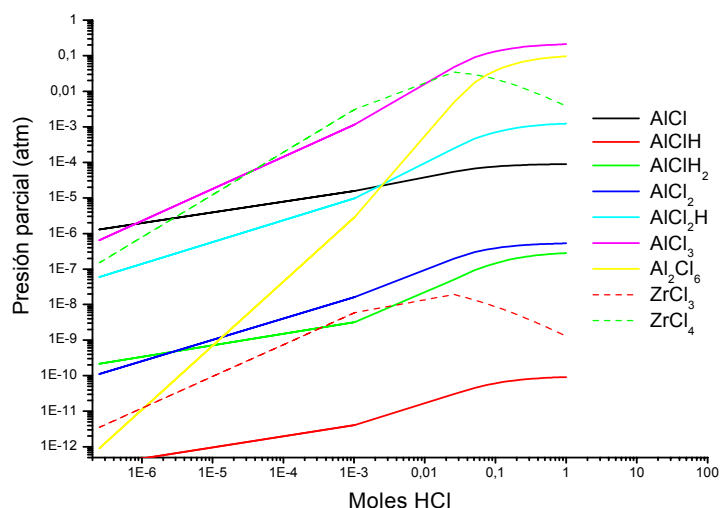


Figura IVc.2. Variación de las presiones parciales de los precursores gaseosos con el número de moles de gas HCl. Sistema Al/Zr.

La evolución de la presión parcial del compuesto ZrCl_4 , es similar a la de AlCl_3 hasta que la cantidad de HCl es aproximadamente 0,07 moles. A partir de ese valor, las presiones parciales de los principales compuestos de circonio, ZrCl_4 y ZrCl_3 disminuyen. Este hecho pone de manifiesto que, para cantidades elevadas de HCl se ve más favorecida la generación de los precursores gaseosos del aluminio frente a los de circonio. Por otro lado, se ha comprobado que las presiones parciales de los precursores gaseosos del aluminio varían al introducir el RE. En la figura IVc.3 se muestran los resultados de la simulación del sistema $\text{HCl}/\text{H}_2/\text{Al}$ (líneas gruesas) y de la del sistema $\text{HCl}/\text{H}_2/\text{Al}/\text{Zr}$ (líneas finas) en función de número de moles de HCl.

La variación entre ambos sistemas se pone de manifiesto para cantidades de cloruro de hidrógeno pequeñas (menor de 0.1 moles), que se corresponde con el intervalo donde las presiones parciales de los cloruros de circonio aumentan al hacerlo la cantidad de HCl. La disminución de los precursores de aluminio en el sistema Al/Zr es aproximadamente un orden de magnitud para los precursores de aluminio, excepto para los principales precursores de la deposición, los compuestos AlCl y AlCl_2 que apenas varían su presión parcial al introducir el circonio en el sistema CVD.

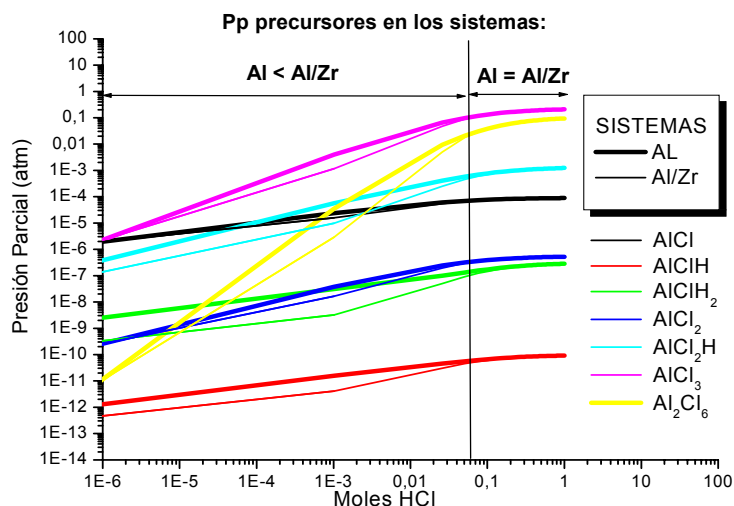


Figura IVc.3. Presión parcial de los diferentes precursores gaseosos en función del número de moles de gas HCl en los sistemas Al (líneas gruesas) y Al+Zr (líneas finas).

Se deduce entonces que la formación de los cloruros de circonio se produce principalmente a expensas de la disminución de las presiones parciales de precursores de aluminio secundarios en la deposición, como el AlCl_3 y el Al_2Cl_6 . Este dato es importante, ya que de este modo la cantidad del principal precursor, AlCl , disponible para formar el recubrimiento no se ve muy disminuida al introducir el circonio en el sistema.

IVc.2.2.1.2. Sistemas aluminio/cerio, aluminio/lantano y aluminio/itrio.

Se han estudiado también los sistemas de deposición CVD-FBR modificados con cerio, itrio y lantano. Al realizar la simulación termodinámica con el programa Thermo Calc se obtienen, para los tres casos, unos diagramas similares. Aparecen dos zonas bien diferenciadas, una primera zona donde las presiones parciales son muy bajas y constantes al aumentar la cantidad de HCl, hasta un valor de 0,01 moles y otra, para valores superiores a 0,01 moles de HCl, donde las presiones parciales de los precursores gaseosos son iguales a las obtenidas en el cálculo termodinámico sin considerar los RE. Como ejemplo en la figura IVc.4 es muestra el cálculo realizado introduciendo como metal reactivo el cerio.

El gráfico de la figura IVc.4 muestra que para todas las cantidades de HCl adicionadas, la presión parcial del CeCl_3 se mantiene constante, al igual que la del LaCl_3 e YCl_3 en sus correspondientes sistemas. Este resultado (para cerio, itrio y lantano) induce a pensar que en los cálculos de equilibrio que realiza el

programa Termo Calc, cuando el número de moles de HCl es menor de 0,01, la fase gaseosa en equilibrio es menor que cuando el cálculo se realiza solamente con aluminio sólido. Esta anomalía puede ser debida a problemas de convergencia en las repetidas iteraciones que realiza el programa y por lo tanto, los resultados obtenidos para un número de moles de HCl menor a 0,01 no se van a considerar.

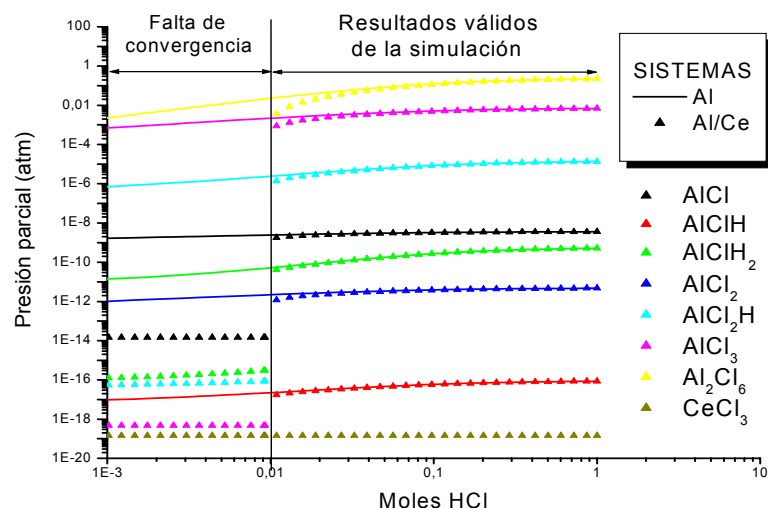


Figura IVc.4. Presiones parciales de los diferentes precursores gaseosos en función del número de moles de gas HCl en los sistemas Al y Al/Ce.

IVc.2.2.2. Influencia de la temperatura en la generación de precursores gaseosos.

Se ha estudiado la influencia de la temperatura en la generación de los precursores gaseosos al introducir RE en el sistema CVD. El cálculo se ha realizado introduciendo las cantidades de gases y sólidos similares a las experimentales, siendo las cantidades de metal reactivo entre un 2-6% con respecto a la cantidad de aluminio y una relación de gases reactivos HCl/H₂ de 1/20.

En las figuras IVc.5, IVc.6 y IVc.7 se muestran los diagramas obtenidos para los diferentes sistemas Al/Ce, Al/Y y Al/La respectivamente. Se han representado los gráficos obtenidos para el sistema con un 4 % de RE en el lecho activo, debido a que las presiones parciales obtenidas para las demás cantidades de RE son muy similares.

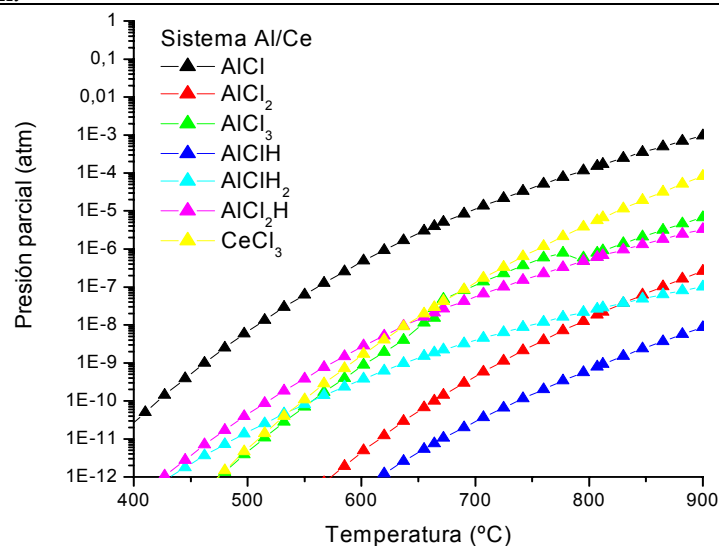


Figura IVc.5. Variación de la presión parcial de los precursores gaseosos en función de la temperatura. Sistema Al-Ce y Al.

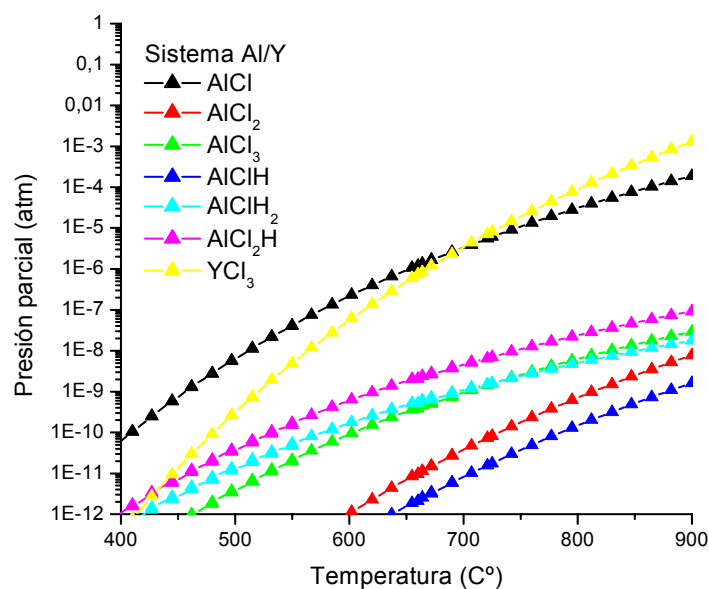


Figura IVc.6. Variación de la presión parcial de los precursores gaseosos en función de la temperatura. Sistema Al-Y y Al.

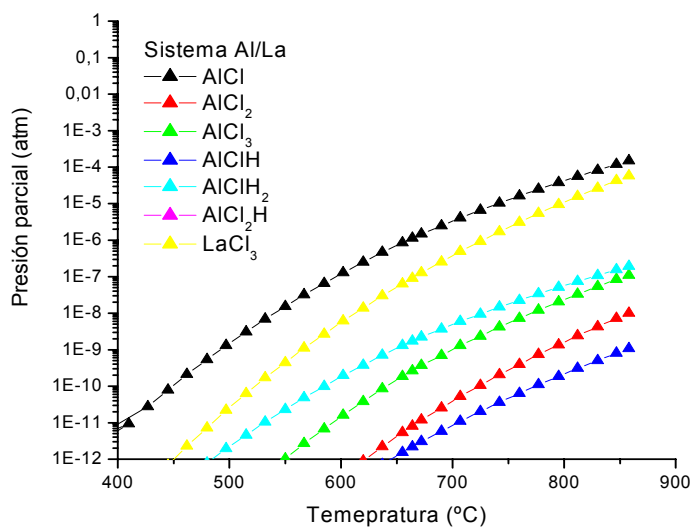


Figura IVc.7. Variación de la presión parcial de los precursores gaseosos en función de la temperatura. Sistema Al-La y Al.

La variación de las presiones parciales en el caso de los sistemas Al-Ce, Al-Y y Al-La, es muy similar.

- En los sistemas Al/Ce, Al/Y y Al/La las presiones parciales de los cloruros de lantano, cerio e itrio, aumentan con la temperatura, obteniendo las mayores presiones parciales para el YCl_3 , que llega a ser incluso mayor que la del cloruro AlCl_3 , a temperaturas superiores a 660°C . En la tabla IVc.II. se muestran los valores de las presiones parciales de los tres cloruros para las temperaturas de 550 y 800°C .

Tabla IVc.II. Presión parcial de los cloruros de La, Ce e Y a 550°C y 800°C .

| <i>Precursor</i> | <i>P_{p550°C} (atm)</i> | <i>P_{p800°C} (atm)</i> |
|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| LaCl₃ | 4,4 e-10 | 8,8 e-6 |
| CeCl₃ | 1,09 e-10 | 5,6 e-6 |
| YCl₃ | 5,1 e-9 | 1,3 e-4 |

- Al introducir en el sistema del aluminio los RE cerio, itrio y lantano, las presiones parciales de todos los precursores gaseosos de aluminio se ven disminuidas. Este hecho es más acusado en los compuestos AlCl_3 y Al_2Cl_6 , disminuyendo sus presiones parciales en varios órdenes de magnitud (comparando con el diagrama obtenido para el sistema de deposición sin adicionar ningún elemento reactivo, figura IVb.3 en el apartado IVb.2.2.2.). El que se vea impedida la generación de estos compuestos puede favorecer la posterior deposición, ya que estos compuestos no son los responsables de la deposición del aluminio en la superficie del sustrato. Al introducir los RE cerio, itrio y lantano en el sistema, el cloruro de aluminio de mayor presión parcial a la temperatura de deposición es el AlCl_3 , el precursor principal; por lo tanto puede verse favorecida la deposición.

Por otro lado, con la introducción del circonio, la atmósfera de reacción se ve modificada, pero de manera diferente. En la figura IVc.8 se presenta el diagrama de variación de las presiones parciales en el sistema Al/Zr de los precursores gaseosos en función de la temperatura.

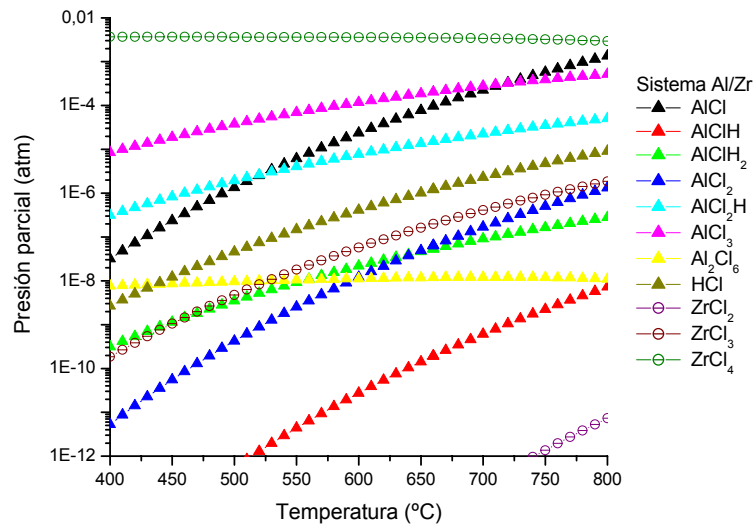


Figura IVc.8. Variación de las presiones parciales de los precursores gaseosos en función de la temperatura. Sistema Al-Zr.

- En el caso del sistema Al-Zr, se forman tres compuestos de circonio con presiones parciales mayores de 10^{-12} atmósferas en el rango de temperaturas comprendido entre 400 y 800°C, siendo la presión parcial del $ZrCl_4$ muy elevada y prácticamente constante en todo el rango de temperaturas, alrededor de 0,003 atmósferas. Por otro lado, se produce una disminución de las presiones parciales de $AlCl_3$ y Al_2Cl_6 , pero ésta no es tan drástica como en el caso de los sistemas Al-Ce, Al-Y y Al-La.

Por otro lado, en todos los sistemas se produce una disminución en las presiones parciales de los precursores principales del proceso CVD, $AlCl$ y $AlCl_2$, pero esta disminución es menor que la producida en los cloruros de aluminio que no intervienen en la deposición de aluminio, como el $AlCl_3$ y Al_2Cl_6 . En la tabla IVc.III se han recogido, a modo de ejemplo, los valores correspondientes a las presiones parciales de los compuestos gaseosos $AlCl$ y $AlCl_2$ en los diferentes sistemas.

Tabla IVc.III. Presiones parciales de los precursores reales, $AlCl$ y $AlCl_2$, a 550°C en los diferentes sistemas estudiados.

| Sistema | $P_{p550^{\circ}C} AlCl \text{ (atm)}$ | $P_{p580^{\circ}C} AlCl_2 \text{ (atm)}$ |
|---------------|--|--|
| Sistema Al | 2,39 e-5 | 3,77 e-8 |
| Sistema Al-Y | 4,16 e-8 | 1,15 e-13 |
| Sistema Al-La | 1,52 e-8 | 2,00 e-14 |
| Sistema Al-Ce | 6,21 e-8 | 2,55 e-13 |
| Sistema Al-Zr | 6,18 e-6 | 2,52 e-9 |

Al estudiar los valores de la tabla se observa que se produce una disminución en los valores de las presiones parciales de los precursores, con respecto al sistema de aluminización simple. Pero, más importante que esa disminución de la presión parcial del AlCl , es el cambio en la importancia relativa de cada precursor en los sistemas Al/RE ; el AlCl pasa a ser, en los sistemas Al/Ce , Al/La y Al/Y el precursor principal, y en el sistema Al/Zr su presión parcial relativa se ve incrementada.

En la figura IVb.9 se muestran las presiones parciales en función de la temperatura de los precursores AlCl y AlCl_3 , para los cuatro sistemas de aluminización modificada y para el sistema de aluminización simple, observándose la gran diferencia en las cantidades relativas del AlCl y AlCl_3 al introducir cualquiera de los cuatro RE estudiados.

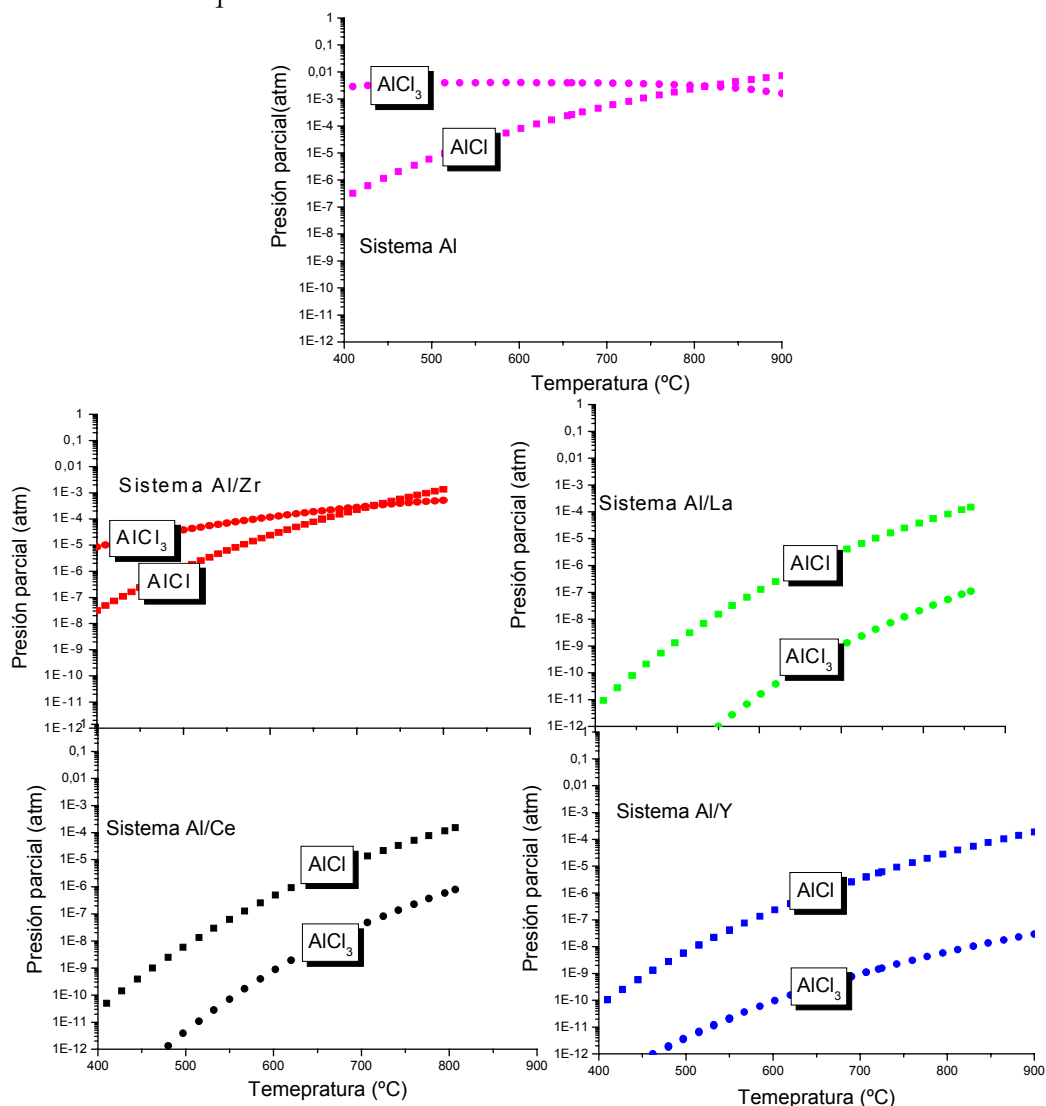


Figura IVc.9. Variación de las presiones parciales de los precursores AlCl y AlCl_3 en función de la temperatura. Sistemas Al, Al-Zr, Al-La, Al-Ce y Al-Y.

Esta variación en la importancia relativa de los precursores gaseosos puede favorecer el proceso de deposición, ya que uno de los principales responsables de la deposición del aluminio en la superficie del sustrato es el compuesto AlCl .

El cambio de la atmósfera de reacción debido a la introducción de RE puede favorecer la deposición de aluminio sobre la superficie de los sustratos, ya que el compuesto principal responsable de la deposición, AlCl , incrementa su importancia relativa en la atmósfera de reacción, siendo incluso el precursor con mayor presión parcial al introducir cerio, lantano e itrio.

IVc.3. EXPOSICIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.

La presentación de los resultados experimentales se va a dividir en epígrafes según el RE introducido en el lecho activo. Dentro de cada epígrafe se expondrán primeramente, los resultados obtenidos al variar la cantidad de RE y posteriormente la influencia de la temperatura en los recubrimientos modificados con los RE.

En este apartado del estudio, los sustratos que se han utilizado son los aceros ferrítico-martensíticos P-91, P-92 y HCM12A, materiales utilizados en las turbinas de vapor.

La experimentación comenzó por adicionar diferentes cantidades de circonio al lecho activo, utilizando los tres sustratos principales de la investigación. Al comprobarse que los sustratos P-91 y P-92 se comportaban igual, se optó por centrar en los sustratos P-91 y HCM12A las siguientes deposiciones en los sistemas Al/La, Al/Ce y Al/Y. No obstante, al estudiar el efecto de la temperatura en las características de los recubrimientos modificados con circonio, lantano, cerio e itrio el estudio se completa con la introducción del sustrato P-92.

IVc.3.1. RECUBRIMIENTOS BASADOS EN ALUMINUROS DE HIERRO MODIFICADOS CON CIRCONIO.

IVc.3.1.1. Variación de la cantidad de circonio en el lecho activo.

La influencia de la cantidad de circonio introducido a la parte activa del lecho fluidizado se llevó a cabo con las condiciones de temperatura de 550°C, una relación de gases HCl/H₂ de 1/20 y 90 minutos de tiempo de deposición. Los sustratos utilizados fueron los aceros ferrítico-martensíticos P-91, P-92 y HCM12A.

En la figura IVc.9 se muestra la variación del espesor de los recubrimientos obtenidos al utilizar diferentes cantidades de circonio (0-6% en peso) en el lecho activo.

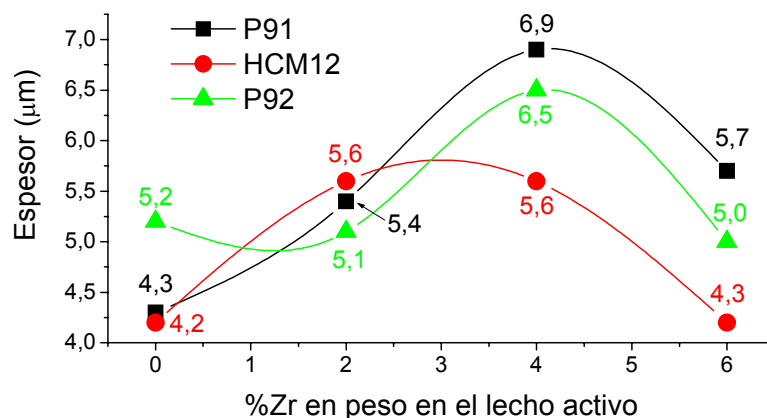


Figura IVc.9. Espesor de los recubrimientos con Zr utilizando diferentes cantidades en el lecho activo. Substratos P-91, P-92 y HCM12A.

Las adiciones de circonio al lecho activo modifican los espesores de los recubrimientos, en el caso de los aceros P-91 y P-92 la variación del espesor es muy similar, obteniéndose el máximo espesor al adicionar un 4% de circonio en el lecho activo. En el caso del sustrato HCM12A este incremento del espesor no es tan acusado, siendo el máximo para las adiciones de 2 y 4% de circonio en el lecho activo.

Mediante la técnica de DRX se llevó a cabo el estudio de las fases que componen los recubrimientos. En la tabla IVc.IV se resumen las fases identificadas en cada grupo de recubrimientos, al introducir diferentes cantidades de circonio en el lecho activo.

Tabla IVc. IV. Fases identificadas por DRX en las muestras recubiertas con diferentes cantidades de Zr en el lecho activo.

| Material | Cantidad circonio en el lecho activo | | |
|----------|--|--|--|
| | 2% Zr | 4% Zr | 6% Zr |
| P-91 | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ |
| P-92 | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ |
| HCM12A | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ + FeAl ₃ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ + FeAl ₃ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ + FeAl ₃ |

En las figuras IVc.11 y IVc.12 se muestran, a modo de ejemplo los difractogramas obtenidos para dos de los tres sustratos utilizados, los aceros P-92 y HCM12A, respectivamente, cuando se introduce un 4% de circonio en el lecho activo. El difractograma obtenido para el acero P-91 es análogo al del P-92.

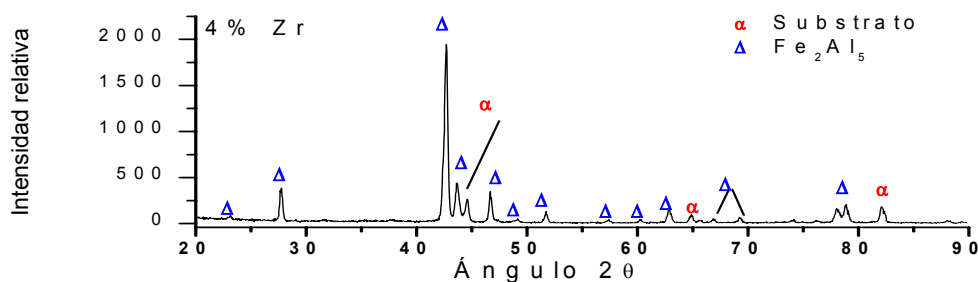


Figura IVc.11. Difractograma del recubrimiento de aluminio modificados con 4% en peso de Zr en el lecho reactivo, a 550°C con relación HCl/H₂ 1/20 y durante 90 minutos. Substrato P-92.

Sobre el acero P-92 se identifica el intermetálico Fe₂Al₅, pero como ya se ha comentado en el apartado de los recubrimientos de aluminio, es el compuesto (Fe,Cr)₂Al₅, ya que el cromo se incorpora en el recubrimiento en forma de solución sólida en la estructura cristalina del intermetálico. Igualmente, en los recubrimientos realizados sobre el acero P-91, la adición de circonio al lecho reactivo no parece afectar a la composición del recubrimiento, ya que en todos los casos es la fase identificada es Fe₂Al₅.

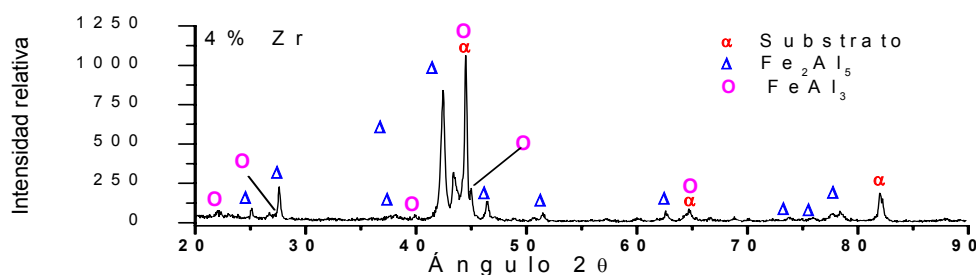


Figura IVc.12. Difractograma del recubrimiento de aluminio con 4% de Zr en el lecho reactivo, a 550°C con HCl/H₂ 1/20 y durante 90 min. Substrato HCM12A.

Sobre el acero HCM12A, se han identificado las dos fases intermetálicas, Fe₂Al₅ y FeAl₃, al igual que en los recubrimientos obtenidos tras las deposiciones simples de aluminio utilizando las mismas condiciones experimentales.

En los recubrimientos realizados, tanto la morfología superficial como los cortes transversales presentan unas características morfológicas similares a los recubrimientos obtenidos sin adicionar RE al lecho reactivo. En las figuras IVc.13, IVc.14 y IVc.15, se muestran los cortes transversales realizados a los recubrimientos sobre los substratos P-91, P-92 y HCM12A, respectivamente, incorporando también los análisis EDX en línea realizados.

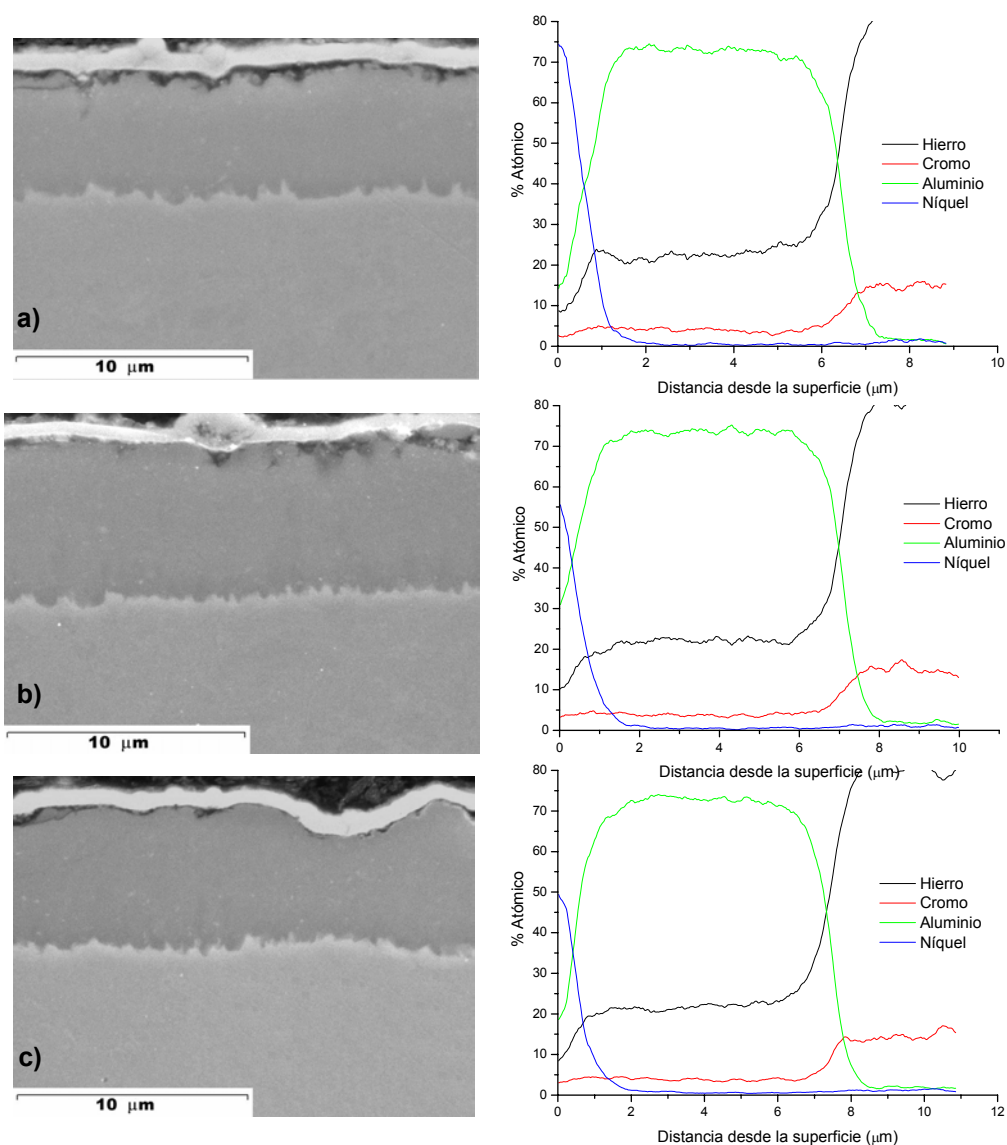


Figura IVc.13. Imágenes obtenidas por SEM y perfiles EDX en línea de los recubrimientos de aluminio modificados con a)2%, b)4% y c)6% en peso de Zr en el lecho reactivo, a 550°C con relación HCl/H₂ 1/20 y durante 90 minutos. Substrato P-91.

Los recubrimientos sobre el acero P-91 son uniformes, homogéneos y con buena continuidad recubrimiento sustrato, presentando la característica interfase serrada. La rugosidad superficial del recubrimiento realizado con el 6% de circonio es mayor que en los otros casos, igualmente se aprecian los precipitados pequeños y blancos correspondientes a fases ricas en cromo, los cuales no se identifican mediante difracción de rayos X debido a su pequeño tamaño.

Como ya se ha comentado, el mayor espesor se obtiene cuando la cantidad de circonio adicionada al lecho activo es un 4% en peso, siendo de 6,9 μm. El hábito de los análisis es similar en los tres casos, obteniendo un perfil de composición de

aluminio, hierro y cromo constantes (o con ligeras variaciones en su composición atómica) a lo largo de los recubrimientos, siendo la cantidad de aluminio en torno al 72-75%, correspondiente a la fase $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$.

Un resultado que cabe destacar es que, en ninguno de los tres porcentajes añadidos, se ha incorporado circonio en el recubrimiento. Los resultados de los perfiles EDX en línea y los análisis puntuales realizados mediante microsonda electrónica, EMPA, a lo largo de los recubrimientos, indican que el circonio no ha incorporado en el recubrimiento.

En la tabla IVc.V se muestran algunos de los análisis puntuales realizados por microsonda electrónica, donde la cantidad de circonio detectada es atribuida a ruido del equipo.

Tabla. IVc.V. Composición de los recubrimientos de Al/4% Zr sobre el acero P-91 realizado a 550°C durante 90 minutos. Obtenida por EMPA.

| <i>Elemento</i> | <i>%Atómico</i> | | |
|-----------------|-------------------|-------------------|---------------------|
| | <i>Análisis 1</i> | <i>Análisis 2</i> | <i>Análisis 3</i> |
| Al | 72,32 | 72,86 | 72,70 |
| Fe | 25,38 | 25,39 | 25,18 |
| Cr | 2,29 | 1,76 | 2,12 |
| Zr | $8 \cdot 10^{-3}$ | no detectado | $1,9 \cdot 10^{-3}$ |

Al igual que en el caso del sustrato P-91, los recubrimientos sobre el acero P-92 son homogéneos y compactos, con ausencia de grietas o poros, destacando la gran rugosidad superficial que presenta cuando se adiciona un 6% de circonio en el lecho reactivo.

Los perfiles de concertación presentan unas composiciones atómicas correspondientes al compuesto $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$, aunque existen zonas con enriquecimiento en aluminio, no es suficiente como para que se forme el FeAl_3 , ya que no llega a la composición atómica de 76% atómico. Tampoco en este caso se ha detectado presencia de circonio en los recubrimientos.

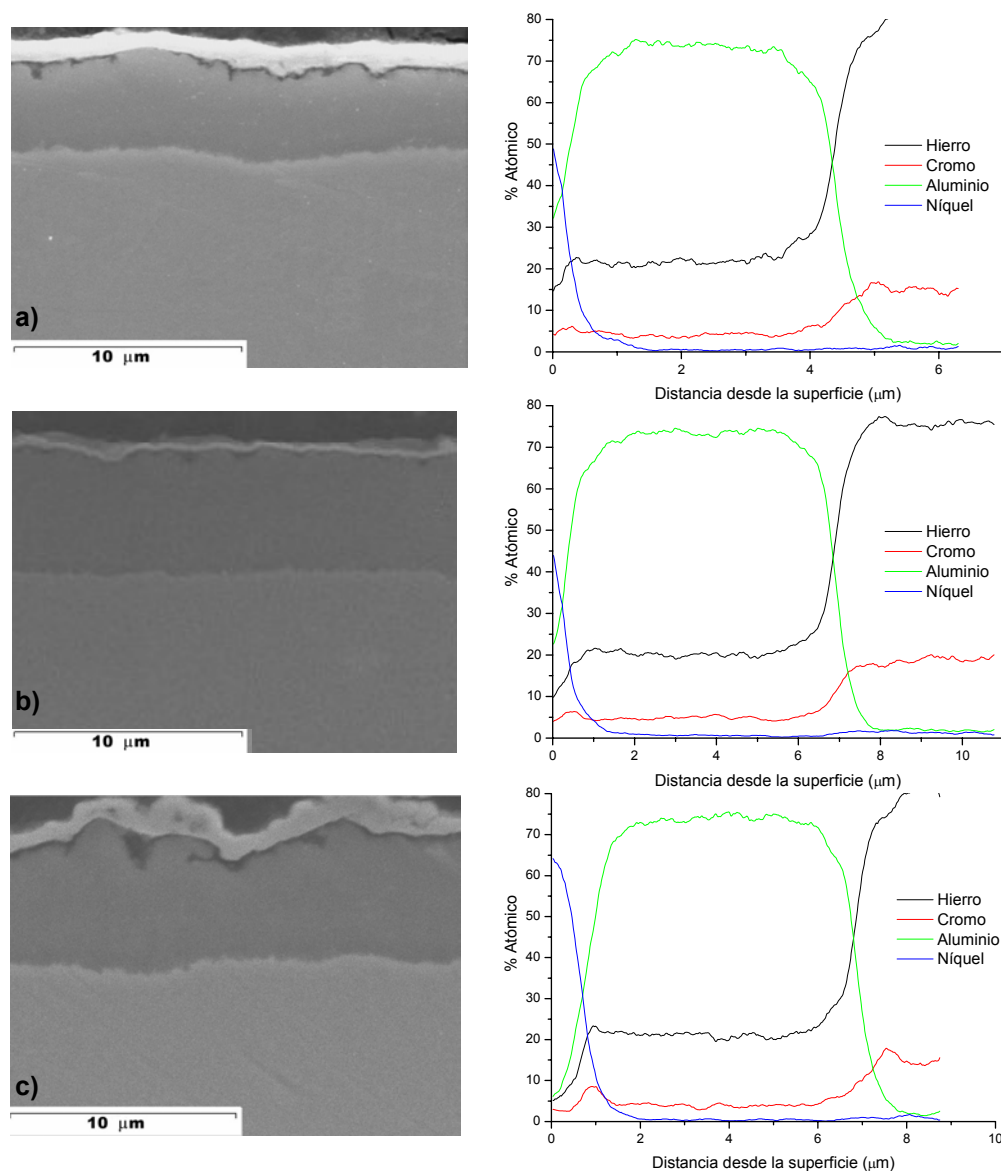


Figura IVc.14. Imágenes obtenidas por SEM y perfiles EDX en línea de los recubrimientos de aluminio modificados con a)2%, b)4% y c)6% en peso de Zr en el lecho reactivo, a 550°C con relación HCl/H_2 1/20 y durante 90 minutos. Substrato P-92.

Del mismo modo que en las deposiciones simples de aluminio, el comportamiento de los substratos P-91 y P-92 es similar, obteniendo recubrimientos similares en las mismas condiciones de deposición, tanto en los espesores como en la composición obtenida.

Por el contrario, en los perfiles en línea realizados a los recubrimientos sobre HCM12A, debido a la existencia de las dos fases intermetálicas se producen ligeras variaciones en este perfil plano. En las zonas más enriquecidas en aluminio está alojada la fase $(Fe,Cr)Al_3$, mientras que las comprendidas entre 73-75% atómico de aluminio es donde el recubrimiento está constituido por la fase $(Fe,Cr)_2Al_5$. Se

distingue también en los extremos interior y exterior del recubrimiento obtenido añadiendo el 6% en peso de circonio, un enriquecimiento en cromo, debido posiblemente a la presencia de precipitados ricos en cromo en la línea de análisis.

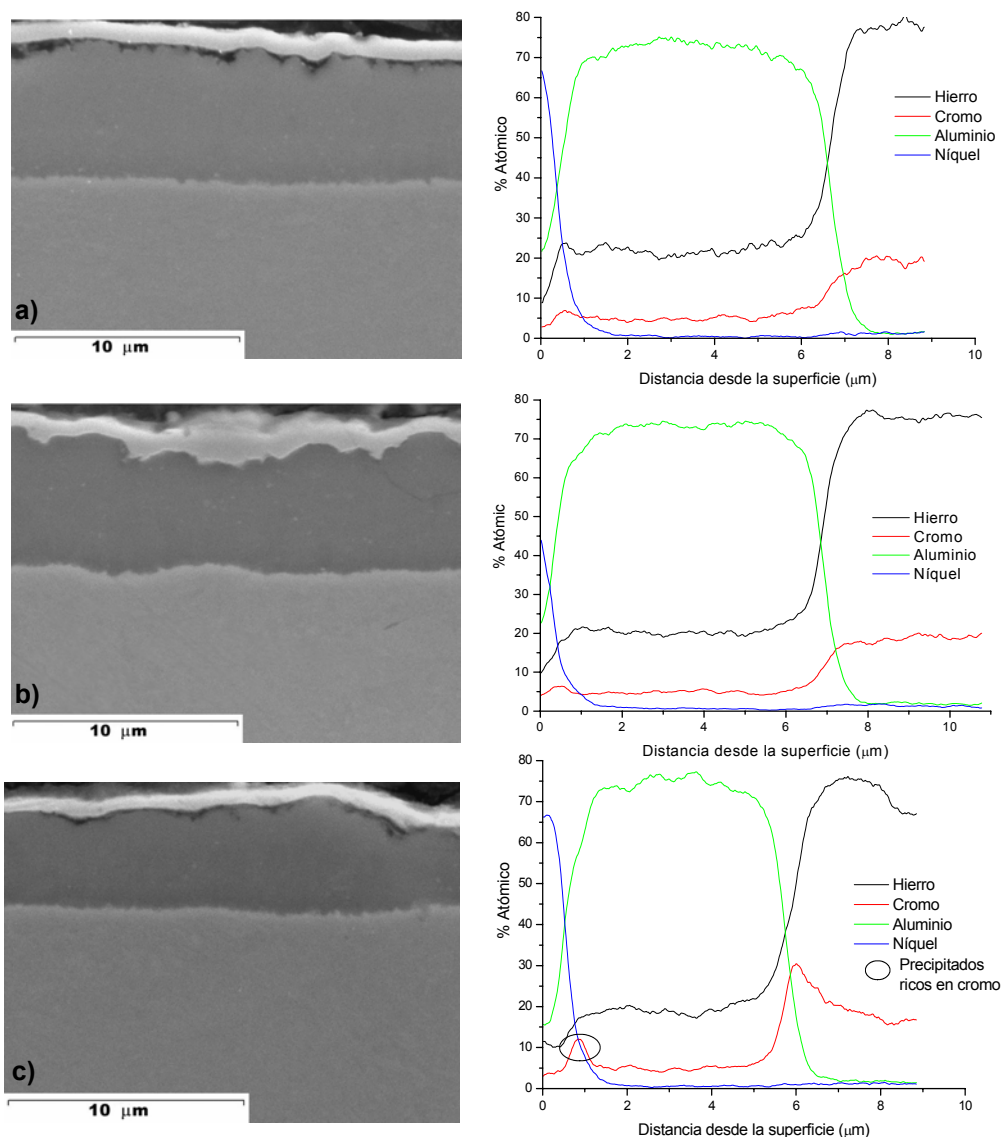


Figura IVc.15. Imágenes obtenidas por SEM y perfiles EDX en línea de los recubrimientos de aluminio modificados con a)2%, b)4% y c)6% en peso de Zr en el lecho reactivo, a 550°C con relación HCl/H_2 1/20 y durante 90 min. Substrato HCM12A

Para todas las cantidades adicionadas de circonio en el lecho activo los recubrimientos son uniformes y homogéneos. Como la adición del 4% en peso es la que hace que los espesores sean mayores, se selecciona esta concentración para realizar el estudio de la influencia de la temperatura.

IVc.3.1.2. Influencia de la temperatura en los recubrimientos de aluminio modificados con 4% de circonio en el lecho reactivo.

Al igual que se llevó a cabo un estudio con la variación de la temperatura en el caso de los recubrimientos de aluminio, se realiza un estudio en los recubrimientos modificados con los diferentes RE. Para ello se realizaron los recubrimientos a 520, 550 y 580°C durante 90 minutos y utilizando una relación de gases 1/20 y añadiendo un 4% en peso de circonio en el lecho activo. Los sustratos fueron los aceros P-91, P-92 y HCM12A. En la tabla IVc.VI se resumen los espesores de los diferentes recubrimientos obtenidos.

Tabla IVc.VI. Espesores de los recubrimientos a diferentes temperaturas usando $\text{HCl}/\text{H}_2 = 1/20$ y 90 min. y 4% Zr en lecho activo

| <i>Material</i> | <i>Espesor (μm)</i> | | |
|-----------------|---|--------------|--------------|
| | <i>520°C</i> | <i>550°C</i> | <i>580°C</i> |
| HCM12A | 3,2 | 5,6 | 8,5 |
| P-91 | 3,4 | 6,9 | 13,0 |
| P-92 | 3,3 | 6,5 | 10,8 |

Como se esperaba, un aumento de temperatura implica un aumento en los espesores de los recubrimientos, obteniendo mayores espesores sobre los sustratos P-91 y P-92, que presentan un comportamiento similar. Los espesores menores se obtienen sobre el sustrato HCM12A. En las figuras IVc.16, IVc.17 y IVc.18 se presentan las imágenes correspondientes a los cortes transversales, para los recubrimientos obtenidos sobre los aceros P-91, P-92 y HCM12A, a de 520 y 580°C, ya que las de 550°C están recogidas en el epígrafe anterior.

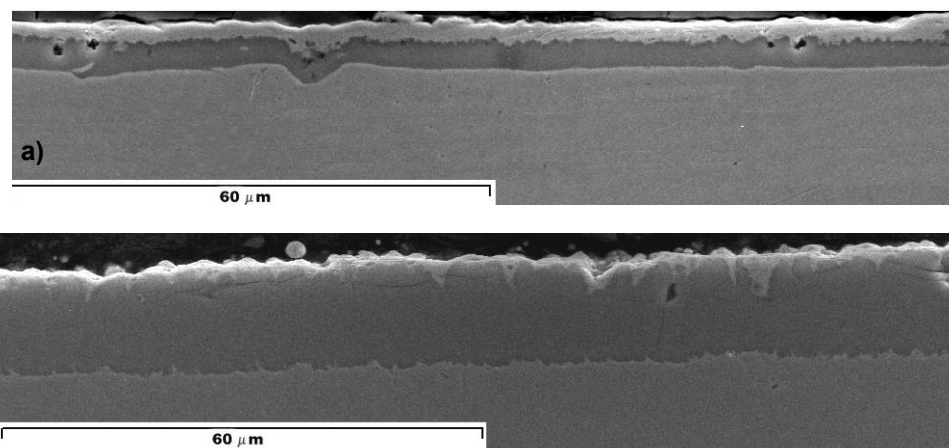


Figura IVc.16. Imágenes obtenidas por SEM de los recubrimientos de aluminio modificados con 4% en peso de Zr en el lecho reactivo, con relación HCl/H_2 1/20 y durante 90 minutos a a) 520°C y b) 580°C. Sustrato P-91.

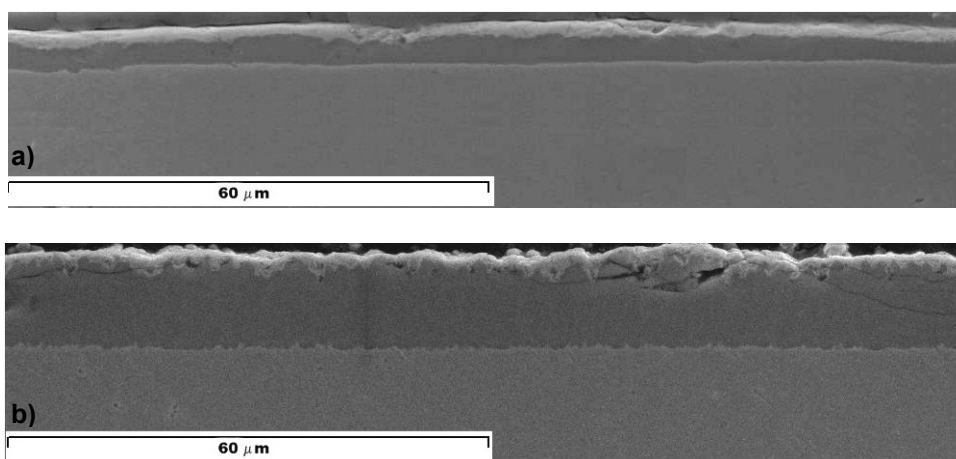


Figura IVc.17. Imágenes obtenidas por SEM de los recubrimientos de aluminio modificados con 4% en peso de Zr en el lecho reactivo, con relación HCl/H_2 1/20 y durante 90 minutos a a) 520°C y b) 580°C. Substrato P-92.

Los recubrimientos sobre los aceros P-91 y P-92 son homogéneos y uniformes, si bien, en el caso de la temperatura de 520°C y el substrato P-91, aparecen poros en algunas zonas del recubrimiento, nada representativos, debidos posiblemente a la oclusión de cloruros en el proceso de deposición y posterior degradación del recubrimiento.

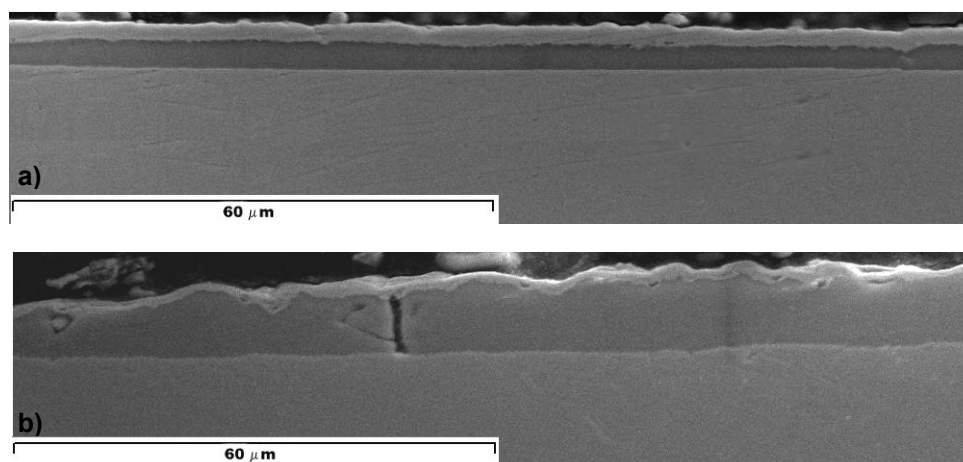


Figura IVc.18. Imágenes obtenidas por SEM de los recubrimientos de aluminio modificados con 4% en peso de Zr en el lecho reactivo, con relación HCl/H_2 1/20 y durante 90 minutos a a) 520°C y b) 580°C. Substrato HCM12A.

Sin embargo, en el recubrimiento realizado a 580°C sobre el HCM12A si aparece una grieta transversal desde el exterior hasta la interfase recubrimiento-substrato. Estas grietas son potencialmente perjudiciales, ya que pueden provocar la disminución de la protección contra la corrosión a elevada temperatura, debido a un ataque preferente en esta zona.

A continuación se muestran los resultados obtenidos tras los análisis de DRX realizados a las diferentes muestras recubiertas (tabla IVc.VII). Las figuras IVc.19, IVc.20 y IVc.21 muestran, como ejemplo los difractogramas obtenidos (bien realizados mediante incidencia rasante o normal) en los recubrimientos realizados sobre los aceros P-91, P-92 y HCM12A a la temperatura de 580°C.

Tabla IVc.VII. Fases identificadas por DRX en las muestras recubiertas con el 4%Zr en el lecho activo variando la temperatura de deposición.

| <i>Material</i> | <i>4% Zr lecho activo. Temperatura deposición.</i> | | |
|-----------------|--|--|--|
| | <i>520°C</i> | <i>550°C</i> | <i>580°C</i> |
| P-91 | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ + FeAl ₃ |
| P-92 | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ + FeAl ₃ |
| HCM12A | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ + FeAl ₃ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ + FeAl ₃ |

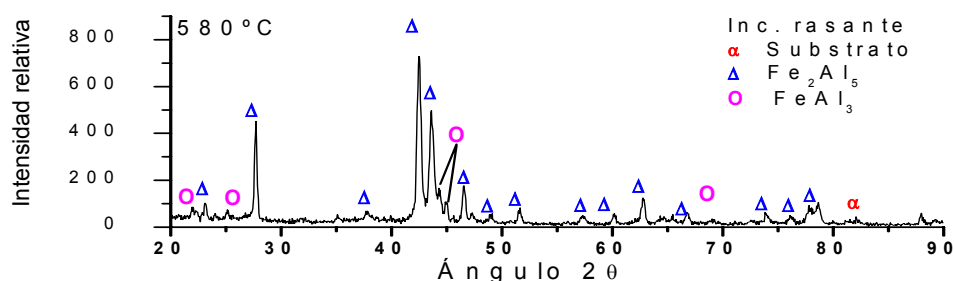


Figura IVc.19. Difractograma del recubrimiento de aluminio modificado con 4% en peso de Zr en el lecho reactivo, a 580°C con relación HCl/H₂ 1/20 y durante 90 minutos. Substrato P-91.

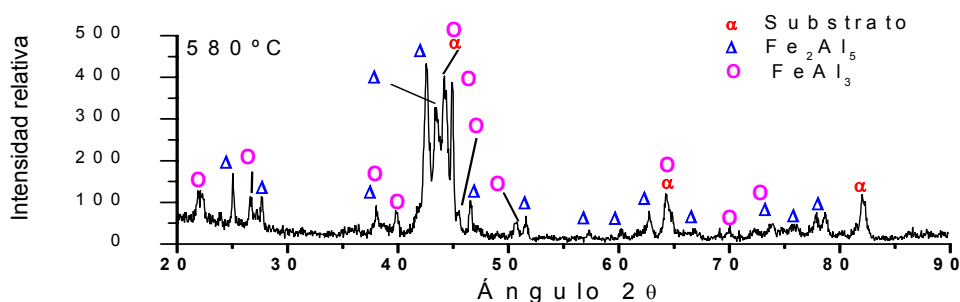


Figura IVc.20. Difractograma del recubrimiento de aluminio modificado con 4% en peso de Zr en el lecho reactivo, a 580°C con relación HCl/H₂ 1/20 y durante 90 minutos. Substrato P-92.

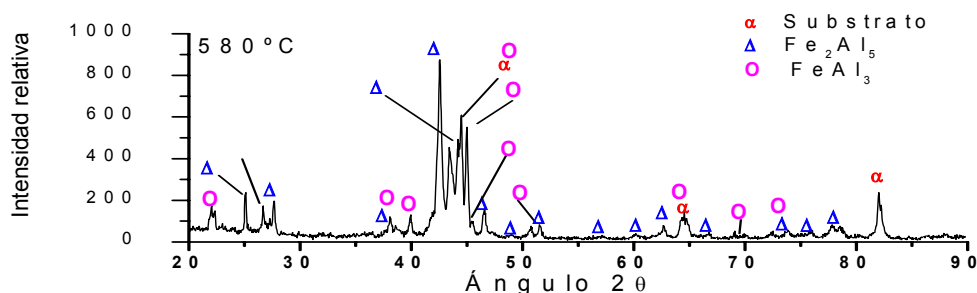


Figura IVc.21. Difractograma del recubrimiento de aluminio modificado con 4% en peso de Zr en el lecho reactivo, a 580°C con relación HCl/H₂ 1/20 y durante 90 minutos. Substrato HCM12A.

Los recubrimientos realizados sobre el sustrato P-91 y P-92 están compuestos por la fase intermetálica rica en aluminio, Fe_2Al_5 , cuando la temperatura es de 520 y 550°C, mientras que aparece la fase FeAl_3 cuando la temperatura de deposición aumenta hasta 580°C, habiendo sido detectada, para el caso del sustrato P-91 mediante análisis con incidencia rasante y en el acero P-92 con incidencia normal.

Las fases identificadas en los recubrimientos obtenidos sobre el acero ferrítico-martensítico HCM12A, son, cuando las temperaturas son 550 y 580°C los intermetálicos Fe_2Al_5 y FeAl_3 , mientras que cuando la temperatura es 520°C solamente se identifica la fase Fe_2Al_5 .

Se realizaron también microanálisis EDX. La tabla IVc.VIII resume los resultados de los análisis EDX puntuales realizados a los recubrimientos obtenidos a 520 y en la figura IVc.22, se presentan los análisis en línea para los recubrimientos a 580°C en los sustratos P-91, P-92 y HCM12A, respectivamente.

Tabla IVc.VIII. Resultado de los análisis EDX puntuales sobre los recubrimientos realizados a 520°C durante 90 minutos utilizando $\text{HCl}/\text{H}_2 = 1/20$, 4% Zr en el lecho activo.

| <i>Material</i> | <i>% Atómico</i> | | | | |
|-----------------|------------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| | <i>Al</i> | <i>Fe</i> | <i>Cr</i> | <i>Si</i> | <i>W</i> |
| HCM12 A | 73,9 | 21,4 | 3,8 | X | 0,3 |
| P 91 | 74,9 | 21,6 | 3,0 | 0,5 | X |
| P 92 | 74,2 | 21,5 | 3,2 | X | 0,4 |

Las composiciones atómicas de los recubrimientos obtenidos a 520°C se corresponden con la fase Fe_2Al_5 con incorporación de cromo, observándose que para el acero HCM12A el contenido de cromo en el recubrimiento es mayor que para los otros dos aceros. Se obtienen también cantidades de elementos de aleación minoritarios de los sustratos, que también se incorporan a los recubrimientos. A 520°C tampoco se aprecia la incorporación de circonio en el recubrimiento.

Los tres perfiles realizados a las muestras recubiertas a 580°C, tienen una concentración prácticamente constante a lo largo de la zona del recubrimiento, oscilando la cantidad de aluminio entre 73-76 % aproximadamente cuando el sustrato es P-91 correspondiente al $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$ y $(\text{Fe,Cr})\text{Al}_3$ y entre 73-77% en el caso de los sustratos P-92 y HCM12A. Estas composiciones se corresponden con los resultados de DRX los recubrimientos sobre los aceros P-91, P-92 y HCM12A presentan una composición bifásica $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$ y $(\text{Cr,Fe})\text{Al}_3$, distribuidas ambas a lo largo del recubrimiento según las diferencias de concentración de aluminio en los perfiles.

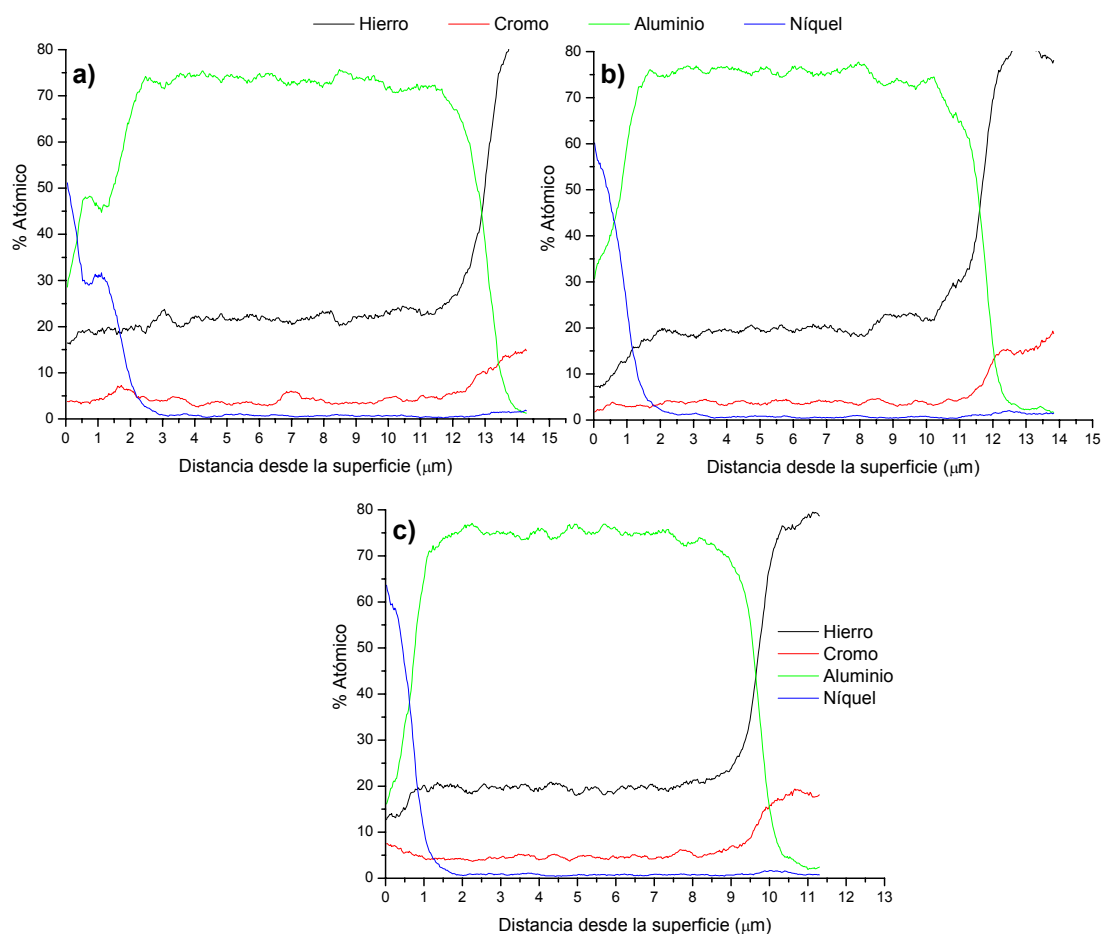


Figura IVc.22. Microanálisis EDX sobre los cortes transversales de los recubrimientos de aluminio modificados con 4% en peso de Zr en el lecho reactivo, con relación HCl/H_2 1/20 y durante 90 minutos a 580°C. Substratos a) P-91, b) P-92 y c) HCM12A.

Finalmente comentar que la disminución en la cantidad de aluminio en la zona exterior del recubrimiento cuando el sustrato es el P-91 es debido simplemente a la distribución del recubrimiento de Ni en una superficie tan rugosa como la de este recubrimiento y carece de todo interés.

IVc.3.2. RECUBRIMIENTOS BASADOS EN ALUMINUROS DE HIERRO MODIFICADOS CON LANTANO.

IVc.3.2.1. Variación de la cantidad de lantano en el lecho activo.

Al igual que en caso de los recubrimientos de aluminio modificados con circonio, la primera aproximación al estudio pasa por la evaluación de la influencia de la adición de diferentes cantidades de lantano en el lecho activo sobre los recubrimientos obtenidos. Como se ha visto en el estudio de los recubrimientos de aluminio modificados con circonio, las características de los recubrimientos obtenidos sobre los sustratos P-91 y P-92 utilizando las diferentes condiciones experimentales dan resultados similares, por ese motivo, en esta parte del estudio, los recubrimientos se han realizado solamente sobre los sustratos P-91 y HCM12A. En la figura IVc.23 se presentan los valores de los espesores de los recubrimientos obtenidos al variar la cantidad de lantano en el lecho activo.

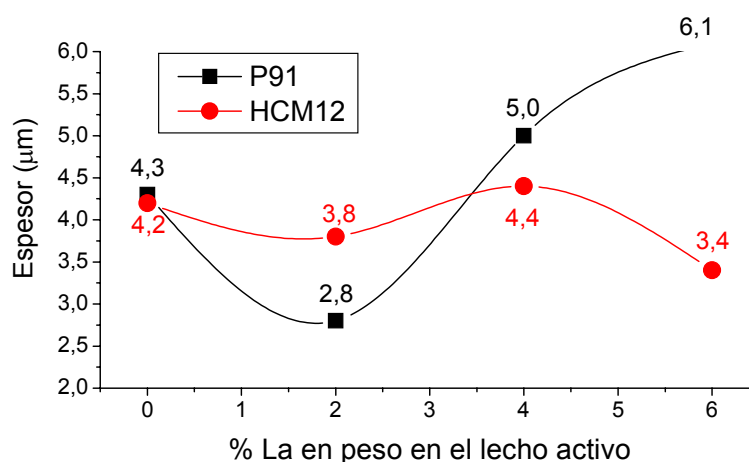


Figura IVc.23. Variación del espesor de los recubrimientos modificados con La utilizando diferentes cantidades en el lecho activo. Sustratos P-91 y HCM12A.

En el caso del RE lantano los espesores de los recubrimientos sobre los dos aceros son diferentes. En primer lugar, una concentración del 2% de lantano hace disminuir el espesor de los recubrimientos, siendo más acusado en el caso del sustrato P-91, que a partir de esta concentración experimenta un notable incremento del espesor siendo máximo cuando el porcentaje de lantano en el lecho activo es del 6%. Sin embargo, las capas depositadas sobre el acero HCM12A prácticamente tienen un espesor constante y a partir del 4% se reduce mucho el espesor.

Resultados y discusión.

Primeramente se analizaron los recubrimientos mediante DRX, con incidencia de ángulo normal y rasante. En la tabla IVc.IX se resumen las fases identificadas en las muestras recubiertas. Las figuras IVc.24 y IVc.25 presentan, como ejemplo los difractogramas de los recubrimientos obtenidos al adicionar el 6% de lantano en el lecho activo sobre los substratos P-91 y HCM12A, respectivamente.

Tabla IVc.IX. Fases identificadas por DRX en las muestras recubiertas con diferentes cantidades de La en el lecho activo.

| Material | Cantidad lantano en el lecho activo | | |
|----------|--|--|--|
| | 2% La | 4% La | 6% La |
| P-91 | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ |
| HCM12A | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ + FeAl ₃ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ + FeAl ₃ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ + FeAl ₃ |

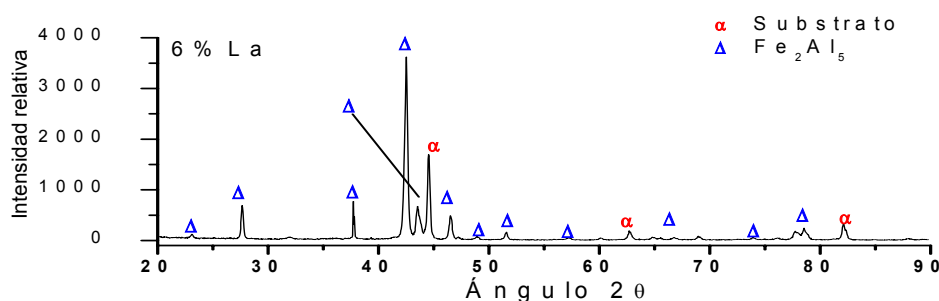


Figura IVc.24. Difractograma del recubrimiento de aluminio modificado con el 6% en peso de La en el lecho reactivo, a 550°C con relación HCl/H₂ 1/20 y durante 90 minutos. Substrato P-91.

Según estos resultados, los recubrimientos realizados sobre el acero ferrítico-martensítico P-91 habiendo adicionado diferentes cantidades de lantano en el lecho activo están formados únicamente por el intermetálico Fe₂Al₅. Esta composición es la misma que en los recubrimientos realizados utilizando las mismas condiciones experimentales sobre el P-91 pero sin adicionar RE al lecho activo.

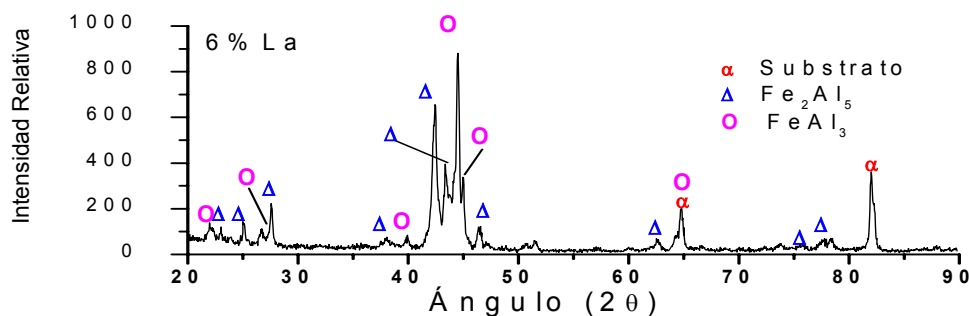


Figura IVc.25. Difractograma del recubrimiento de aluminio modificado con el 6% en peso de La en el lecho reactivo, a 550°C con relación HCl/H₂ 1/20 y durante 90 minutos. Substrato HCM12A.

En los recubrimientos obtenidos sobre el acero HCM12A las fases encontradas son las intermetálicas Fe_2Al_5 y FeAl_3 para todos los recubrimientos realizados con las adiciones de lantano 2, 4 y 6 % en el lecho activo.

Para caracterizar adecuadamente los recubrimientos obtenidos se prepararon las muestras para estudiarlas mediante las técnicas SEM/EDX y EMPA. En las figuras IVc.26 y IVc.27 se han recogido tanto las imágenes correspondientes a los cortes transversales como sus microanálisis EDX en línea, para las muestras cuyos sustratos son los aceros P-91 y HCM12A, respectivamente.

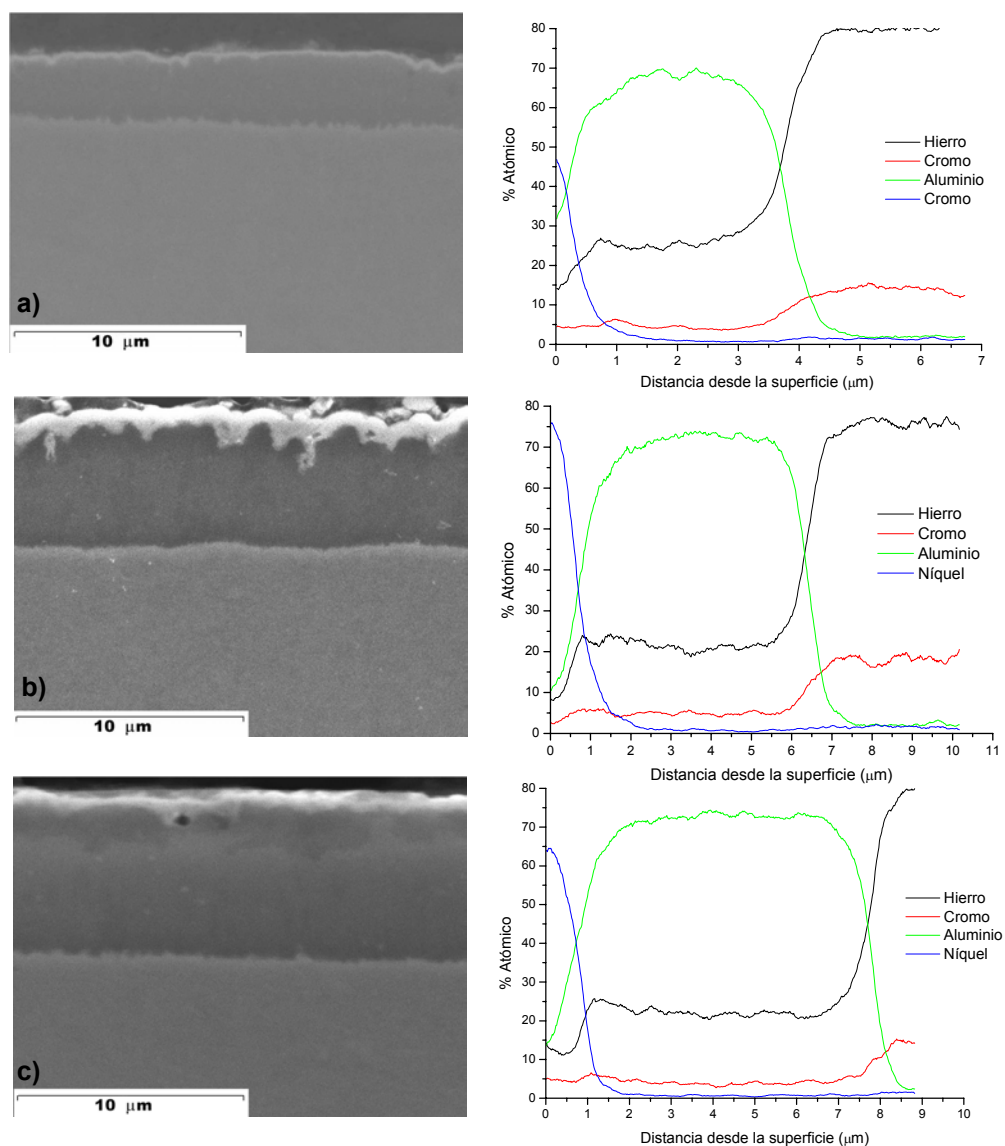


Figura IVc.26. Imágenes obtenidas por SEM y perfiles EDX en línea de los recubrimientos de aluminio modificados con a)2%, b)4% y c)6% en peso de La en el lecho reactivo, a 550°C con relación HCl/H_2 1/20 y durante 90 minutos. Substrato P-91.

De la observación de las imágenes de las figuras IVc.26 y IVc.27, se puede destacar la uniformidad y homogeneidad de los recubrimientos obtenidos. En el caso de los dos sustratos utilizados, los recubrimientos no presentan grietas ni poros y existe continuidad en la interfase recubrimiento/sustrato. Esta interfase se presenta serrada, con más intensidad en los recubrimientos realizados en el sustrato P-91.

En la observación de los análisis EDX de la figura IVc.26, se aprecia que la concentración de aluminio no supera el 74-75% atómico de aluminio, indicativo que, sobre el acero P-91, el recubrimiento está formado por la fase $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$. No se ha detectado la presencia de lantano a lo largo del recubrimiento.

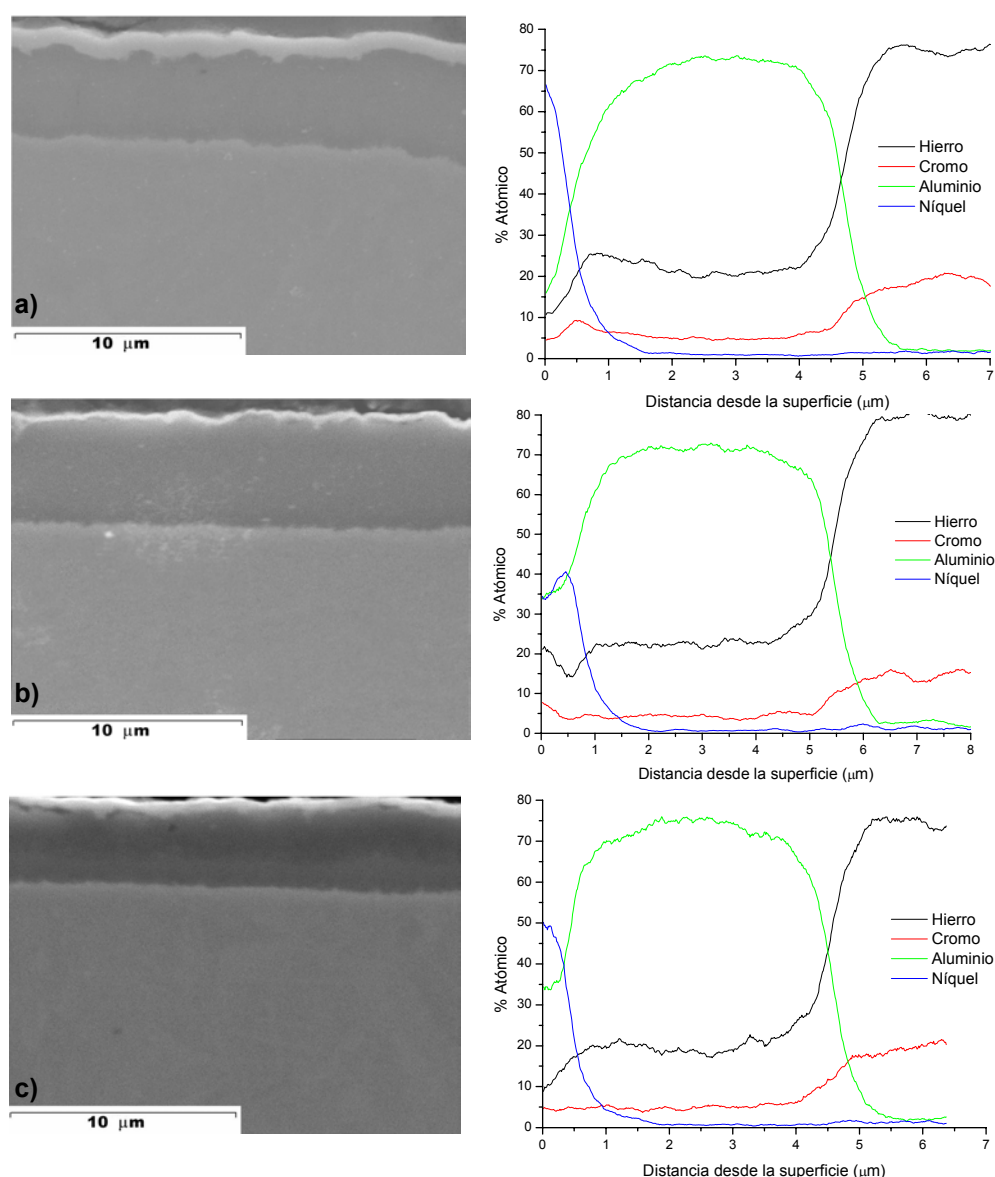


Figura IV.27. Imágenes obtenidas por SEM y perfiles EDX en línea de los recubrimientos de aluminio modificados con a)2%, b)4% y c)6% en peso de La en el lecho reactivo, a 550°C con relación HCl/H_2 1/20 y durante 90 minutos. Sustrato HCM12A

En el caso del sustrato HCM12A también se obtienen perfiles de concentración constantes a lo largo del recubrimiento, encontrándose que hay un enriquecimiento en aluminio en la parte central del recubrimiento. Los intervalos de concentración de aluminio son del 72-76% atómico. Los recubrimientos están compuestos por las fases $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$ y $(\text{Fe,Cr})\text{Al}_3$, situándose este último en las regiones con mayor concentración de aluminio.

En los recubrimientos modificados con lantano no se detectó este RE en la composición atómica del recubrimiento. Estos resultados han sido comprobados con microanálisis puntuales con microsonda electrónica, EPMA, en el cual no se encontraron trazas de lantano en el recubrimiento. La tabla IVc.X muestra algunos de los resultados obtenidos en estos microanálisis.

Tabla.IVc.X. Composición de los recubrimientos de aluminio/4% La sobre el acero HCM12A realizado a 550°C durante 90 minutos. Obtenido por EMPA.

| <i>Elemento</i> | <i>% atómico</i> | |
|-----------------|-------------------|-------------------|
| | <i>Análisis 1</i> | <i>Análisis 2</i> |
| Al | 74,72 | 69,70 |
| Fe | 21,07 | 26,09 |
| Cr | 4,19 | 4,19 |
| La | no detectado | no detectado |

Se seleccionó la cantidad de lantano más adecuada para continuar con el estudio de la influencia del RE y la temperatura de deposición. Con el objetivo de poder comparar resultados, se seleccionó la cantidad del 4% en peso de lantano en el lecho activo, ya que es la cantidad para la que se obtiene el mayor espesor para el sustrato HCM12A y para el acero P-91 también se obtienen espesores elevados.

IVc.3.2.2. Influencia de la temperatura en los recubrimientos de aluminio modificados con 4% de lantano en el lecho reactivo.

Al igual que en caso de los recubrimientos de aluminio modificados con circonio, se realizaron los recubrimientos a las tres temperaturas seleccionadas, 520, 550 y 580°C durante 90 minutos y utilizando una relación de gases HCl/H_2 1/20 y una cantidad de 4% de lantano en peso en el lecho activo. Los sustratos utilizados fueron P-91,

P-92 y HCM12A. En la tabla IVc.XI se resumen los espesores de los diferentes recubrimientos obtenidos.

Tabla IVc.XI. Espesores de los recubrimientos obtenidos para diferentes temperaturas utilizando $\text{HCl}/\text{H}_2 = 1/20$ durante 90 minutos y 4% La en el lecho activo.

| <i>Material</i> | <i>Espesor (μm)</i> | | |
|-----------------|---|--------------|--------------|
| | <i>520°C</i> | <i>550°C</i> | <i>580°C</i> |
| HCM12 A | 1,8 | 4,4 | 8,4 |
| P 91 | 1,6 | 5,0 | 12,5 |
| P 92 | 2 | 4,7 | 10,3 |

Un aumento de temperatura implica un aumento en los espesores de los recubrimientos, obteniéndose mayores valores para el sustrato P-91 seguido del P-92. Los espesores menores se obtienen sobre el sustrato HCM12A.

Las figuras IVc.28, IVc.29 y IVc.30 recogen las imágenes de SEM realizadas a los cortes transversales de los recubrimientos modificados con 4% de lantano en el lecho activo sobre los sustratos P-91, HCM12A y P-92, respectivamente. Al igual que en la exposición de los resultados de los recubrimientos modificados con circonio, las imágenes correspondientes a los cortes transversales obtenidos en las condiciones de aluminización de 550°C sobre los sustratos P-91 y HCM12A están incluidas en el epígrafe anterior.

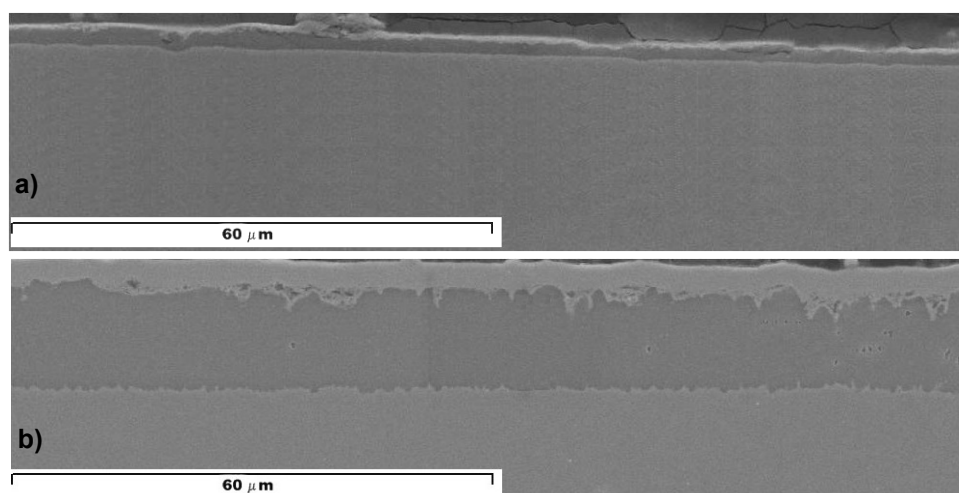


Figura IVc.28. Imágenes obtenidas por SEM de los recubrimientos de aluminio modificados con 4% en peso de La en el lecho reactivo, con relación HCl/H_2 1/20 y durante 90 minutos a a) 520°C y b) 580°C. Sustrato P-91.

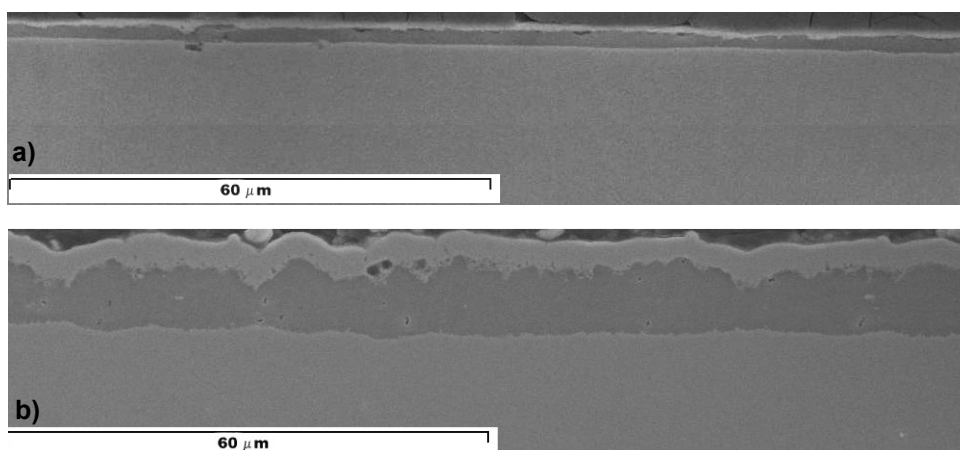


Figura IVc.29. Imágenes obtenidas por SEM de los recubrimientos de aluminio modificados con 4% en peso de La en el lecho reactivo, con relación HCl/H_2 1/20 y durante 90 minutos a a) 520°C y b) 580°C. Substrato HCM12A.

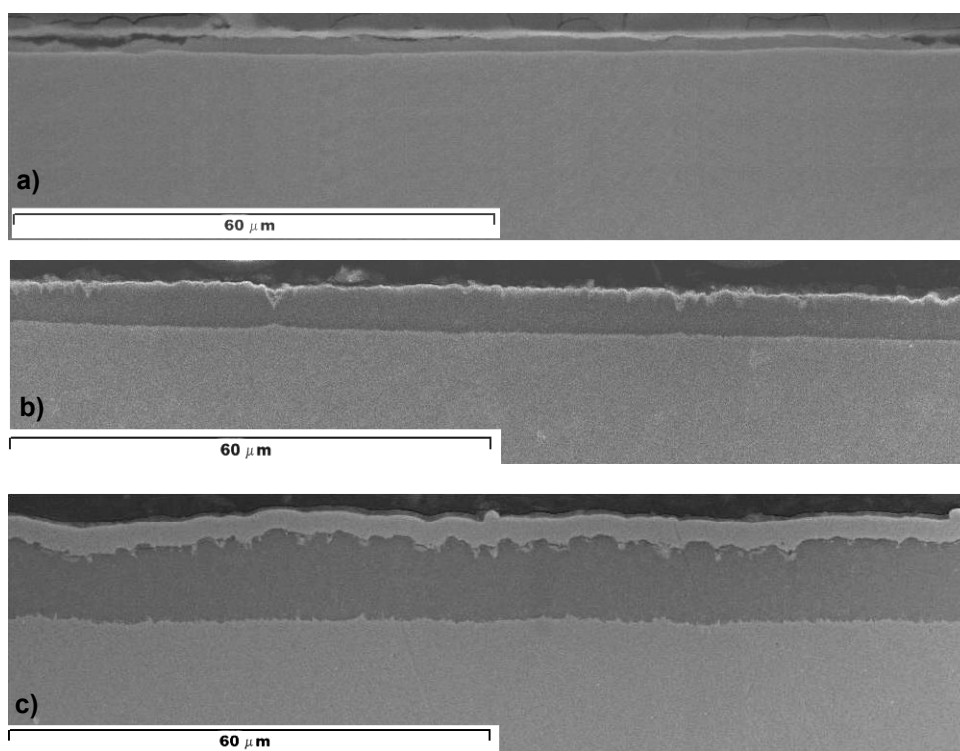


Figura IVc.30. Imágenes obtenidas por SEM de los recubrimientos de aluminio modificados con 4% en peso de La en el lecho reactivo, con relación HCl/H_2 1/20 y durante 90 minutos a a) 520°C, b) 550°C y c) 580°C. Substrato P-92.

Los recubrimientos se presentan homogéneos y uniformes, para todas las condiciones y sustratos ensayados, si bien, en los recubrimientos efectuados a 520°C se obtienen algunas zonas con espesores más finos, más acusado en los recubrimientos sobre el acero P-92.

Por otro lado, la rugosidad superficial es considerablemente mayor en los recubrimientos obtenidos a 580°C, existiendo también ciertas zonas con porosidad

en las capas sobre los sustratos P-91 y HCM12A. Como en otros casos comentados, esta porosidad puede ser debida a la degradación del recubrimiento debido a la oclusión de cloruros en ellos. Es también en los recubrimientos realizados a 580°C donde la interfase recubrimiento/sustrato se presenta más serrada, indicativo de que el mecanismo de crecimiento puede ser por reacción-difusión.

A continuación se muestran los resultados obtenidos por difracción de rayos X mediante incidencia normal o rasante realizados a las muestras ensayadas a las tres temperaturas (tabla IVc.XII). Se muestran como ejemplo los difractogramas obtenidos para el caso del sustrato HCM12A (figura IVc.31)

Tabla IVc.XII. Fases identificadas por DRX en las muestras recubiertas con el 4% La en el lecho activo variando la temperatura de deposición.

| <i>Material</i> | <i>4% La lecho activo. Temperatura deposición.</i> | | |
|-----------------|--|--|--|
| | <i>520°C</i> | <i>550°C</i> | <i>580°C</i> |
| P-91 | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ + FeAl ₃ |
| P-92 | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ + FeAl ₃ |
| HCM12A | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ + FeAl ₃ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ + FeAl ₃ |

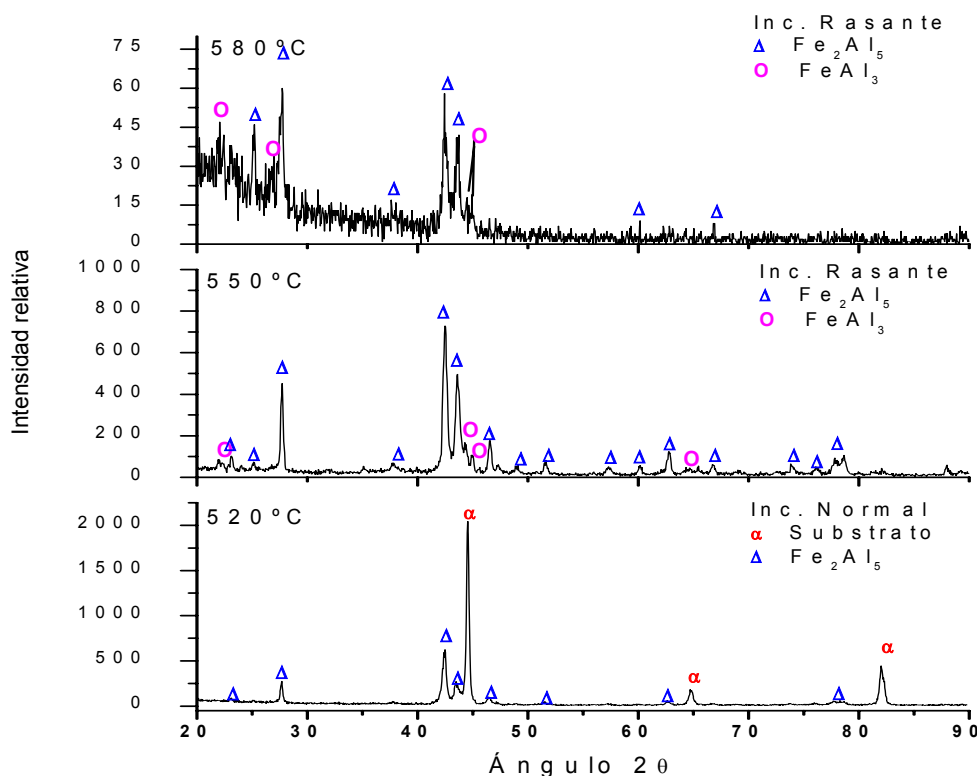


Figura IVc.31. Difractogramas de los recubrimientos modificados con 4% La en el lecho reactivo, a 520, 550 y 580°C con relación HCl/H₂ 1/20 y durante 90 minutos. Sustrato HCM12A.

Los recubrimientos obtenidos sobre el acero P-91 y P-92 están compuestos por la fase Fe_2Al_5 , a las temperaturas de 520 y 550°C, mientras que a 580 se asignan máximos de difracción también a la fase FeAl_3 .

Sobre el sustrato HCM12A, la fase que se encuentra a la temperatura de 520°C es el Fe_2Al_5 . En los recubrimientos obtenidos a 550°C y 580°C, mediante DRX con incidencia rasante se han identificado las fases intermetálicas Fe_2Al_5 y FeAl_3 , de la misma manera que en los recubrimientos obtenidos sin adiciones de RE al lecho activo.

Se llevaron a cabo análisis EDX puntuales sobre los recubrimientos realizados a 520°C y en línea sobre los de 550 y 580°C, obteniéndose, de nuevo, perfiles con una concentración prácticamente constante a lo largo de los recubrimientos. En la tabla IVc.XIII se resumen los resultados de los análisis puntuales de los elementos mayoritarios sobre los recubrimientos realizados a 520°C.

Tabla IVc.XIII. Análisis EDX puntuales de recubrimientos utilizando $\text{HCl}/\text{H}_2 = 1/20$ durante 90 minutos, 4% La y 520°C.

| <i>Material</i> | <i>% Atómico</i> | | |
|-----------------|------------------|-----------|-----------|
| | <i>Al</i> | <i>Fe</i> | <i>Cr</i> |
| HCM12 A | 72,4 | 23,1 | 4,1 |
| P-91 | 71,4 | 23,5 | 3,1 |
| P-92 | 72,9 | 23,9 | 3,2 |

Los análisis EDX en línea sobre las muestras ensayadas a 580°C y con un 4% de lantano en el lecho activo se presentan en la figura IVc.32.

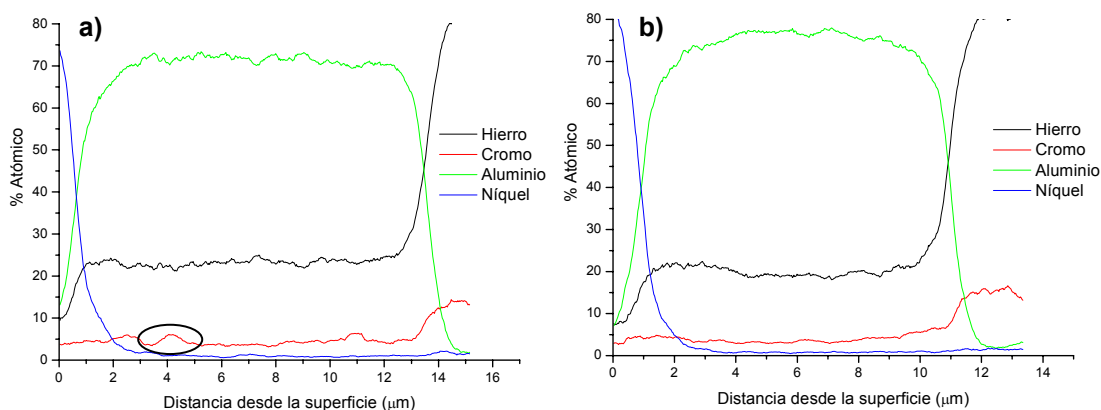


Figura IVc.32. Microanálisis EDX sobre los cortes transversales de los recubrimientos de aluminio modificados con 4% La en el lecho reactivo, con $\text{HCl}/\text{H}_2 = 1/20$ y durante 90 minutos a 580°C. Substratos a) P-91, b) P-92.

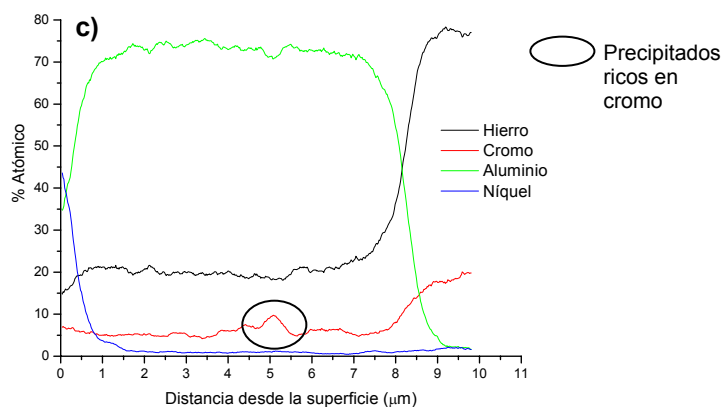


Figura IVc.32. Microanálisis EDX sobre los cortes transversales de los recubrimientos de aluminio modificados con 4% La en el lecho reactivo, con HCl/H₂ 1/20 y durante 90 minutos a 580°C. c) Substrato HCM12A.

Los perfiles de composición son constantes a lo largo del recubrimiento presentando regiones más enriquecidas en aluminio. En la línea correspondiente al porcentaje atómico de cromo, se han encontrado zonas con incrementos de la concertación de este elemento, debido a que la línea de análisis ha pasado por algún precipitado de (Cr,Fe)₅Al₈. Las cantidades de aluminio en los recubrimientos son:

- **Substrato P-91:** la concentración atómica en aluminio oscila entre 72-76%, indicativo de que la composición del recubrimiento es (Fe,Cr)₂Al₅ y (Fe,Cr)Al₃.
- **Substrato P-92:** existe una concentración mayor de aluminio en la zona central del recubrimiento, encontrándose entre el 76-74% Al, región donde se encuentre principalmente la fase (Fe,Cr)Al₃, el resto del recubrimiento lo forma la fase (Fe,Cr)₂Al₅.
- **Substrato HCM12A:** en este caso la cantidad de Al a lo largo del recubrimiento supera el 75% atómico en la parte más externa, el recubrimiento está formado por tanto la única fase (Fe,Cr)Al₃ en la región exterior y en la interior por (Fe,Cr)₂Al₅.

En ninguno de los casos, se ha detectado lantano en los recubrimientos.

IVc.3.3. RECUBRIMIENTOS BASADOS EN ALUMINUROS DE HIERRO MODIFICADOS CON CERIO.

IVc.3.3.1. Variación de la cantidad de cerio en el lecho activo.

Siguiendo una metodología similar a los casos anteriores, primeramente se estudia la influencia de diferentes adiciones de cerio. Se introdujeron cantidades entre 2-6% de cerio en el lecho activo en ensayos realizados a 550°C con una relación de gases 1/20 y durante 90 minutos, sobre los sustratos HCM12A y P-91. En la figura IVc.33 se muestran los espesores obtenidos en los recubrimientos realizados con las diferentes adiciones de cerio.

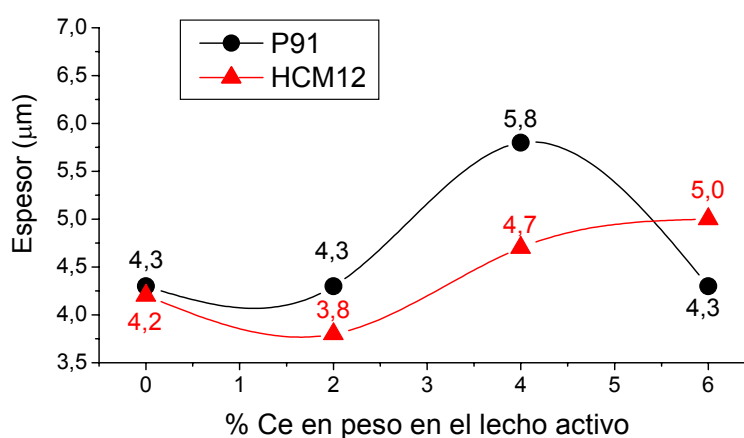


Figura IVc.33. Variación del espesor de los recubrimientos modificados con Ce utilizando diferentes cantidades en el lecho activo. Sustratos P-91 y HCM12A.

La variación de los espesores de los recubrimientos obtenidos según las adiciones de cerio es muy similar a los resultados encontrados en el caso de los recubrimientos modificados con lantano.

- Cuando el sustrato es el P-91, solamente la adición del 4% en el lecho activo hace que el espesor sea mayor que el encontrado sin adicionar cerio.
- En el caso del sustrato HCM12A, adiciones del 4 y 6% en peso de cerio hace que el espesor sea mayor.

La composición de los recubrimientos de aluminio modificados con cerio se ha obtenido por DRX y se agrupa según el sustrato utilizado, siendo la misma para todas las adiciones de cerio utilizadas.

- P-91. Los recubrimientos están formados por el intermetálico $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$.
- HCM12A. En este caso aparecen las dos fases intermetálicas ricas en aluminio, $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$ y $(\text{Fe,Cr})\text{Al}_3$.

Como ejemplo de los análisis de DRX, en las figuras IVc.34 y IVc.35 se muestran los difractogramas realizados sobre las muestras recubiertas sobre P-91 y HCM12 A utilizando un 6% de cerio en el lecho activo, respectivamente, obteniéndose resultados similares a los encontrados en los recubrimientos obtenidos sin adicionar cerio al lecho fluidizado.

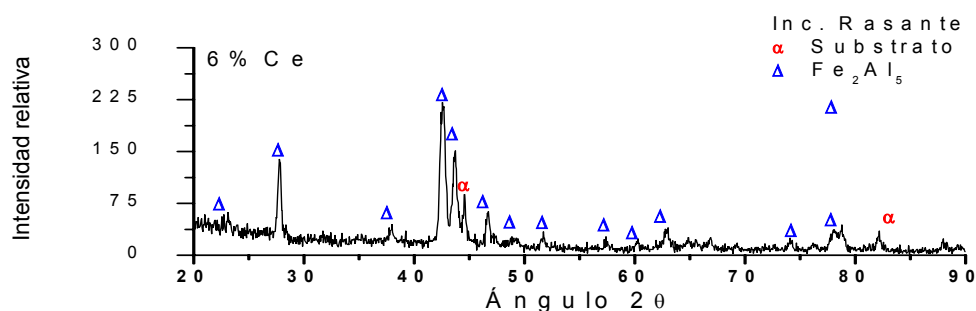


Figura IVc.34. Difractograma del recubrimiento de aluminio modificado con 6% en peso de Ce en el lecho reactivo, a 550°C con relación HCl/H_2 1/20 y durante 90 minutos. Substrato P-91.

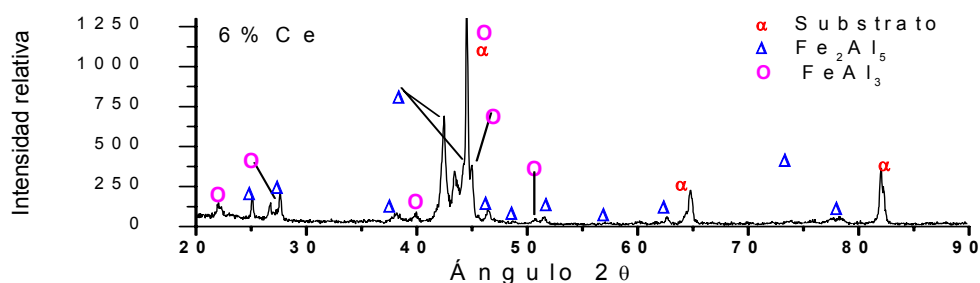


Figura IVc.35. Difractograma del recubrimiento de aluminio modificado con el 6% en peso de Ce en el lecho reactivo, a 550°C con relación HCl/H_2 1/20 y durante 90 minutos. Substrato HCM12A.

A continuación se estudian las imágenes obtenidas de los cortes transversales realizados a las muestras aluminizadas utilizando diferentes adiciones de cerio, junto con los microanálisis EDX en línea correspondientes. En las figuras IVc.36 y IVc.37 se presentan los resultados obtenidos en los recubrimientos realizados sobre los substratos P-91 y HCM12 A respectivamente, confirmando los resultados obtenidos por difracción rayos X.

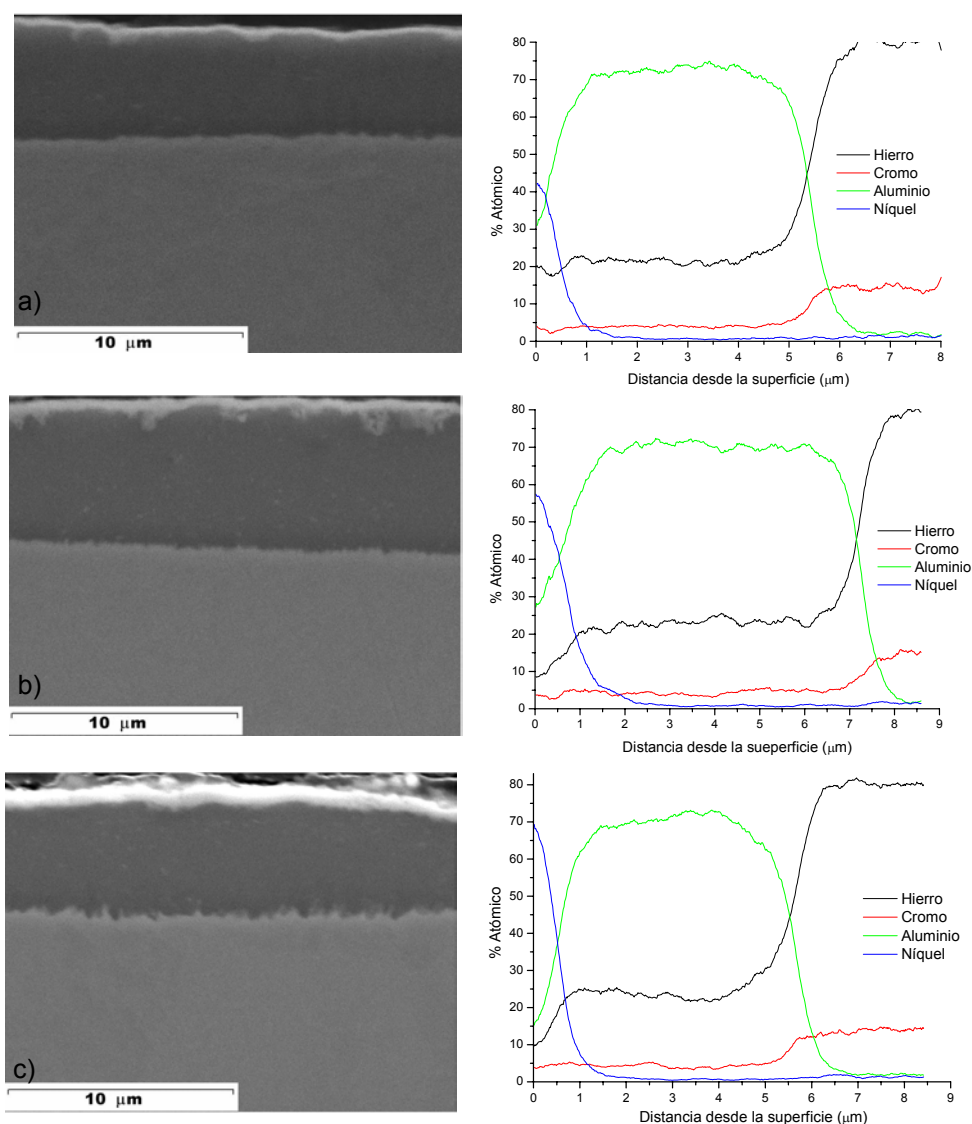


Figura IVc.36. Imágenes obtenidas por SEM y perfiles EDX en línea de los recubrimientos de aluminio modificados con a) 2%, b) 4% y c) 6% peso Ce en el lecho reactivo, a 550°C con relación HCl/H_2 1/20 y durante 90 minutos. Substrato P-91.

Los recubrimientos modificados con cerio sobre el acero P-91 son homogéneos, como en todos los casos estudiados anteriormente. Los perfiles de concentración son constantes a lo largo de los recubrimientos, si bien cuando la cantidad de cerio introducida en el lecho activo es del 2 y del 6% hay un enriquecimiento de aluminio en la parte interior del recubrimiento, pero no suficiente como para que se forme la fase $FeAl_3$, ya que por DRX con incidencia rasante no se ha detectado. Las concentraciones de aluminio en los recubrimientos oscila entre 70-74%Al, concordante con la fase $(Fe,Cr)_2Al_5$.

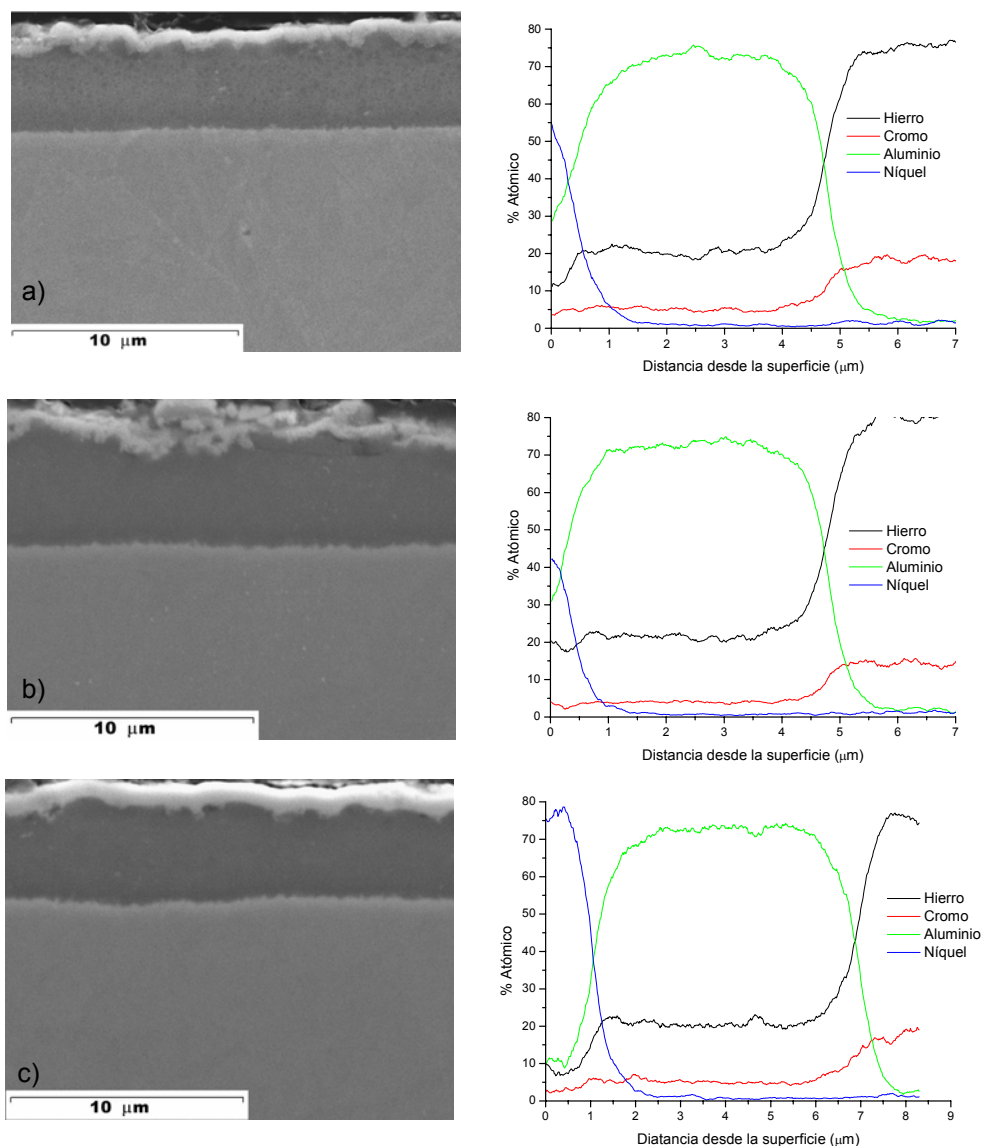


Figura IVc.37. Imágenes obtenidas por SEM y perfiles EDX en línea de los recubrimientos de aluminio modificados con a)2%, b)4% y c)6% en peso de Ce en el lecho reactivo, a 550°C con relación HCl/H₂ 1/20 y durante 90 min. Substrato HCM12 A.

Si el sustrato utilizado es el HCM12 A, se obtienen igualmente recubrimientos de calidad y uniformes a lo largo de toda la superficie de la muestra. Los microanálisis EDX muestran perfiles planos con un ligero enriquecimiento en la zona interior del recubrimiento. Los porcentajes de aluminio se corresponden con cantidades entre 72-76% atómico, indicativo de que el recubrimiento está formado por las fases intermetálicas (Fe,Cr)₂Al₅ y (Fe,Cr)Al₃ situándose posiblemente la fase (Fe,Cr)₂Al₅ en aquellas zonas de una concentración de aluminio menor. En las imágenes se aprecian también los precipitados pequeños y blancos correspondientes a fases ricas en cromo.

En los recubrimientos no se ha detectado la incorporación de cerio. Mediante análisis con EMPA no se ha detectado señal significativa del elemento cerio, siendo los valores obtenidos ruido del sistema. En la tabla IVc.XIV se muestran algunos de los análisis puntuales realizados al recubrimiento obtenido con el 6% de cerio sobre el P-91.

Tabla IVc.XIV. Composición de los recubrimientos de aluminio/6% Ce sobre el acero P-91 realizado a 550°C durante 90 minutos.

| <i>Elemento</i> | <i>% en peso</i> | | |
|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | <i>Análisis 1</i> | <i>Análisis 2</i> | <i>Análisis 3</i> |
| Al | 55,826 | 55,677 | 55,547 |
| Fe | 37,149 | 38,104 | 38,110 |
| Cr | 4,008 | 5,115 | 4,208 |
| Ce | 0,028 | 0,031 | 0,022 |

A la vista de los resultados obtenidos, la cantidad de cerio que se elige para continuar con el estudio de la influencia de la temperatura es la correspondiente al 4% en el lecho activo.

IVc.3.2.2. Influencia de la temperatura en los recubrimientos de aluminio modificados con 4% de cerio en el lecho reactivo.

Se ha realizado el análisis de la influencia de la temperatura para los recubrimientos modificados con un 4% de cerio en el lecho activo, sobre los tres sustratos ferrítico-martensíticos, P-91, P-92 y HCM12 A. La relación de gases HCl/H₂ utilizada fue 1/20 y el tiempo de deposición 90 minutos. Las temperaturas de estudio, al igual que en los casos anteriores 520, 550 y 580°C. En la tabla IVc.XV se muestran los espesores de los recubrimientos realizados en estas condiciones.

Tabla IVc.XV. Espesores de los recubrimientos obtenidos para diferentes temperaturas utilizando HCl/H₂ =1/20 durante 90 minutos y 4% Ce en el lecho activo.

| <i>Material</i> | <i>Espesor (μm)</i> | | |
|-----------------|---------------------|--------------|--------------|
| | <i>520°C</i> | <i>550°C</i> | <i>580°C</i> |
| HCM12 A | 1,8 | 4,7 | 8,7 |
| P-91 | 1,8 | 5,8 | 14,2 |
| P-92 | 1,8 | 5,0 | 12,3 |

El efecto que la temperatura ejerce sobre los espesores de los recubrimientos obtenidos es mayor en el caso de la utilización del sustrato P-91, ya que el espesor aumenta más que en los otros sustratos. Pero en todos los casos, un aumento de la temperatura implica que los espesores obtenidos son mayores.

En las figuras IVc.38, IVc.39 y IVc.40 se presentan las imágenes obtenidas de estos recubrimientos, para los diferentes sustratos, P-91, P-92 y HCM12A, respectivamente.

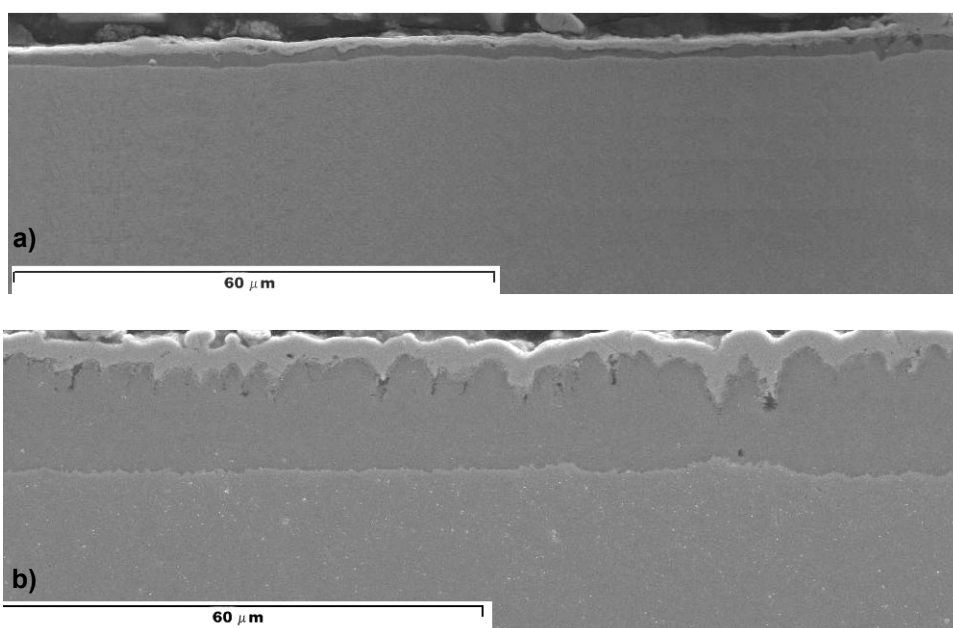


Figura IVc.38. Imágenes obtenidas por SEM de los recubrimientos de aluminio modificados con 4% en peso de Ce en el lecho reactivo, con relación HCl/H₂ 1/20 y durante 90 minutos a a) 520°C y b) 580°C. Sustrato P91.

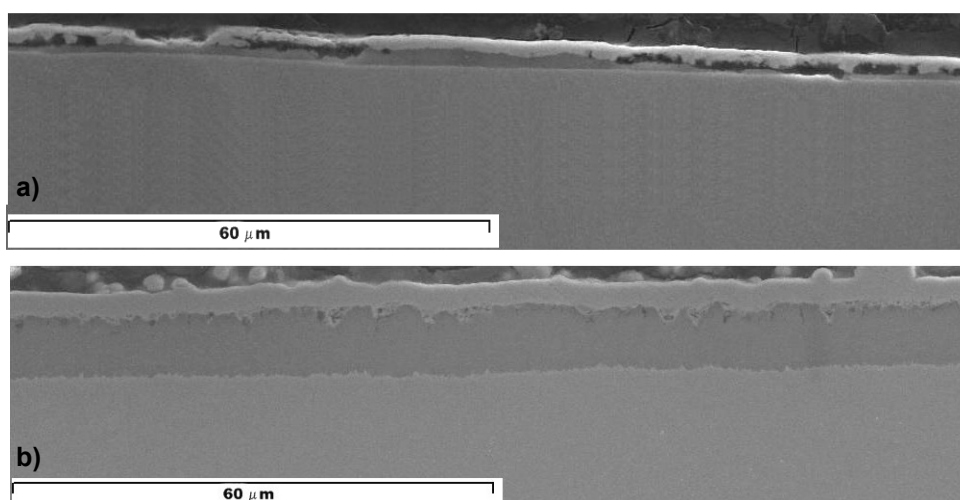


Figura IVc.39. Imágenes obtenidas por SEM de los recubrimientos de aluminio modificados con 4% en peso de Ce en el lecho reactivo, con relación HCl/H₂ 1/20 y durante 90 minutos a a) 520°C y b) 580°C. Sustrato P92.

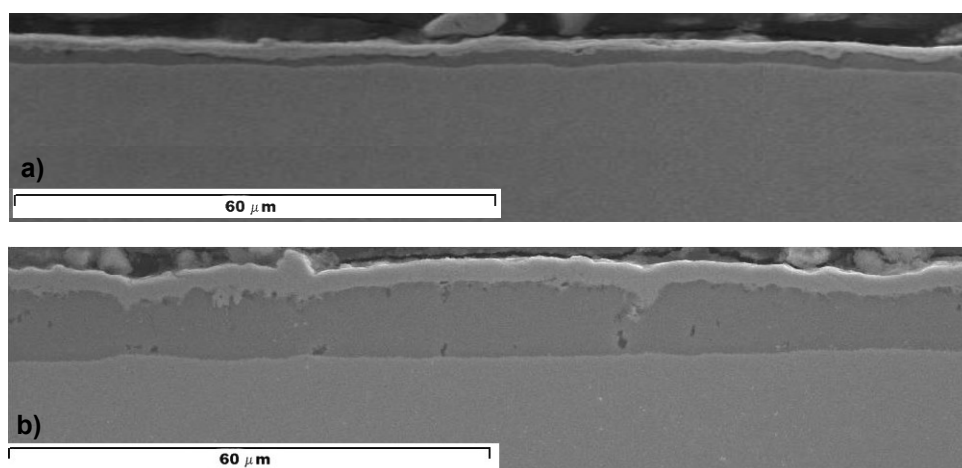


Figura IVc.40. Imágenes obtenidas por SEM de los recubrimientos de aluminio modificados con 4% en peso de Ce en el lecho reactivo, con relación HCl/H₂ 1/20 y durante 90 minutos a a) 520°C y b) 580°C. Substrato HCM12A.

Los recubrimientos obtenidos son constantes y uniformes, salvo en el caso del obtenido sobre el P-92 a la temperatura de 520°C que es heterogéneo y discontinuo. Se observa cierta porosidad sobre el recubrimiento depositado sobre el HCM12A realizados a 580°C, no representativa, debido posiblemente a la degradación del recubrimiento al quedar ocluidos restos de compuestos con cloro.

Se realizaron análisis de DRX sobre la muestras depositadas, en la tabla IVc.XVI se resumen las fases identificadas en las muestras recubiertas según el substrato utilizado, P-91, P-92 y HCM12 A, respectivamente. Los resultados que se obtienen son similares a los encontrados en las deposiciones sin adiciones de cerio.

Tabla IVc.XVI. Fases identificadas por DRX en las muestras recubiertas con el 4% Ce en el lecho activo variando la temperatura de deposición.

| Material | 4% Ce lecho activo. Temperatura deposición. | | |
|---------------|--|--|--|
| | 520°C | 550°C | 580°C |
| P-91 | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ + FeAl ₃ |
| P-92 | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ + FeAl ₃ |
| HCM12A | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ + FeAl ₃ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ + FeAl ₃ |

En el caso de los substratos P-91 y P-92, solamente se forman las dos fases intermetálicas, Fe₂Al₅ y FeAl₃, cuando el recubrimiento se realiza a 580°C. A las temperaturas de 520 y 550°C el recubrimiento está formado únicamente por la fase Fe₂Al₅. Por otro lado, si los recubrimientos modificados con 4% de cerio se realizan sobre el substrato HCM12 A, a 520°C se obtiene la fase Fe₂Al₅, pero a mayores

temperaturas, 550 y 580°C, el recubrimiento se compone de Fe_2Al_5 y FeAl_3 , al igual que en las deposiciones simples, sin RE.

Con el fin de distribuir a lo largo del recubrimiento las fases determinadas por difracción de rayos X, se realizaron análisis EDX en línea obtenidos para los recubrimientos obtenidos a 580°C. En la figura IVc.41 se presentan los resultados obtenidos.

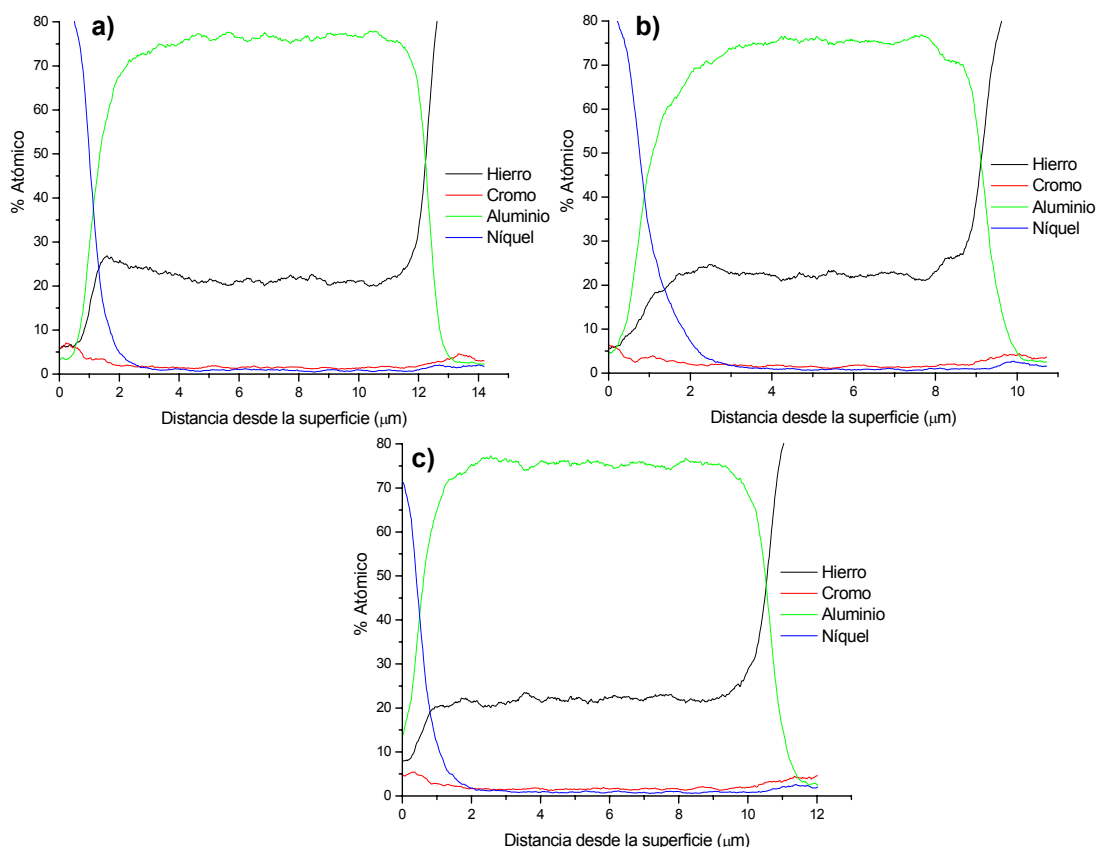


Figura IVc.41. Microanálisis EDX sobre los cortes transversales de los recubrimientos de aluminio modificados con 4% en peso de Ce en el lecho reactivo, con relación HCl/H_2 1/20 y durante 90 minutos a 580°C. Substratos a) P-91, b) P-92 y c) HCM12A.

En los recubrimientos sobre los aceros P-91 y P-92 se aprecia un ligero enriquecimiento de aluminio en la parte más interna de los recubrimientos. Las cantidades de aluminio que se detectan son bastante elevadas, en torno al 75-77 % atómico. Estos valores concuerdan con la formación de las dos fases intermetálicas, $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$ y $(\text{Fe,Cr})\text{Al}_3$, en la capa depositada. La más rica en aluminio se ha de encontrar en aquellas zonas en las que la concentración de aluminio sea mayor, probablemente la zona interior.

En el caso del sustrato HCM12A el enriquecimiento se da en ambos extremos del recubrimiento, la fase $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$ se ha de alojar posiblemente en el centro del recubrimiento y el $(\text{Fe,Cr})\text{Al}_3$ se encontrará en los extremos.

IVc.3.4. RECUBRIMIENTOS BASADOS EN ALUMINUROS DE HIERRO MODIFICADOS CON ITRIO.

IVc.3.4.1. Influencia de la cantidad de itrio en el lecho activo.

El último RE adicionado en el lecho activo es el itrio. La primera aproximación es el estudio de la influencia de diferentes cantidades de este RE en el lecho activo. Como en los casos anteriores, se introdujeron cantidades entre 2-6% de RE, siendo las condiciones experimentales de ensayos, una temperatura de 550°C, una relación de gases 1/20 y durante 90 minutos, sobre los sustratos HCM12A y P-91. En la figura IVc.42 se muestra la tendencia de los espesores con las diferentes adiciones de itrio.

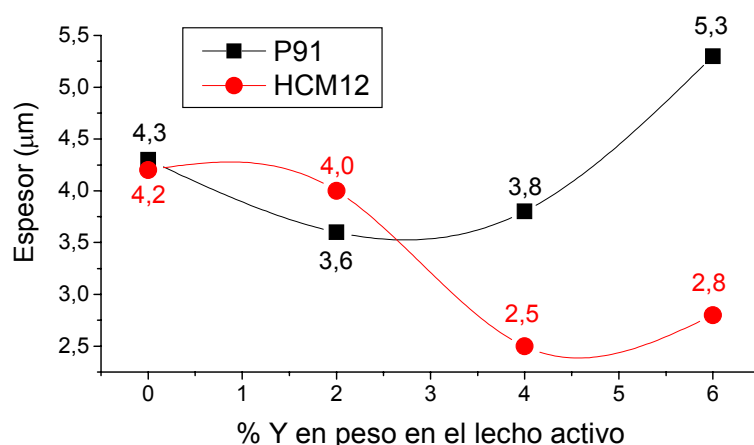


Figura IVc.42. Variación del espesor de los recubrimientos modificados con Y utilizando diferentes cantidades en el lecho activo. Sustratos P-91 y HCM12A.

La variación de los espesores con cantidades crecientes de itrio sigue una tendencia diferente a la de los casos anteriormente estudiados, las adiciones de itrio no mejoran los espesores de los recubrimientos. En este caso, sobre el acero HCM12A, los recubrimientos que se obtienen son de espesores considerablemente menores que el recubrimiento realizado por aluminización simple, sin haber adicionado ningún RE.

En el caso del sustrato P-91 sólo se obtiene un espesor ligeramente mayor cuando la cantidad de itrio es del 6% en el lecho activo, pero con cantidades menores se observa igualmente que los espesores son menores, lo que induce a pensar que las adiciones de itrio al lecho activo ejercen un efecto negativo en la deposición de aluminio, tanto sobre el acero HCM12A como sobre el acero P-91.

La composición de los recubrimientos se obtendrá tras la interpretación de los difractogramas de rayos X realizados a las muestras aluminizadas con cantidades de 2-6% de itrio en el lecho activo, recogiendo las fases identificadas en la tabla IVc.XVII.

Tabla IVc.XVII. Fases identificadas por DRX en las muestras recubiertas con diferentes cantidades de Y en el lecho activo.

| <i>Material</i> | <i>Cantidad itrio en el lecho activo</i> | | |
|-----------------|--|--|--|
| | <i>2% Y</i> | <i>4% Y</i> | <i>6% Y</i> |
| P-91 | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ |
| HCM12A | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ | Fe- α + Fe ₂ Al ₅ |

Los recubrimientos sobre el sustrato P-91 están compuestos por la fase Fe₂Al₅, para todas las adiciones de itrio en el lecho activo y en el caso de las capas sobre el recubrimiento HCM12A, éstas también están compuestas por esta fase intermetálica, posiblemente debido al pequeño espesor que estos recubrimientos presentan.

En las figuras IVc.43 y IVc.44 se muestran los cortes transversales realizados a los recubrimientos, así como sus microanálisis EDX en líneas perpendiculares a éstos, para los sustratos P-91 y HCM12 A, respectivamente.

Sobre los dos sustratos, los recubrimientos obtenidos son de pequeño espesor, pero homogéneos y con continuidad entre el recubrimiento y el sustrato. Se aprecian también en algunos de ellos precipitados pequeños y blancos correspondientes a fases ricas en cromo, observándose también la interfase recubrimiento-sustrato serrada.

Los microanálisis EDX en línea para los recubrimientos sobre los aceros P-91 y HCM12A muestran que la concentración de aluminio a lo largo del recubrimiento es constante, pero no superior al 72% atómico en las adiciones de 2% y 4% de itrio. En el caso del recubrimiento realizado sobre el P-91 adicionando un 6% de itrio en el lecho activo, la concentración está en torno al 72-74% atómico, indicativo de que el recubrimiento está formado por el intermetálico $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$.

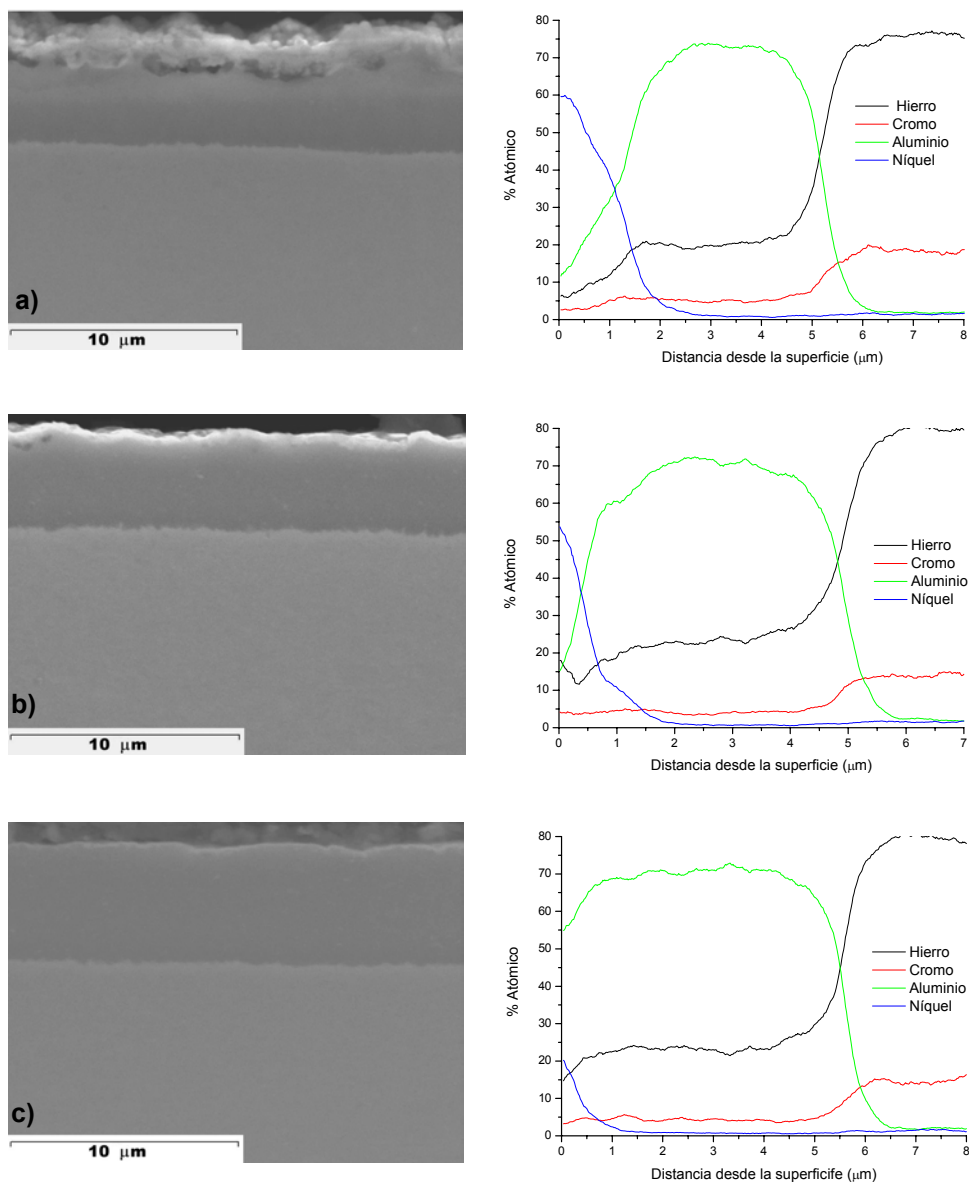


Figura IVc.43. Imágenes obtenidas por SEM y perfiles EDX en línea de los recubrimientos de aluminio modificados con a)2%, b)4% y c)6% en peso de Y en el lecho reactivo, a 550°C con relación HCl/H_2 1/20 y durante 90 minutos. Substrato P-91.

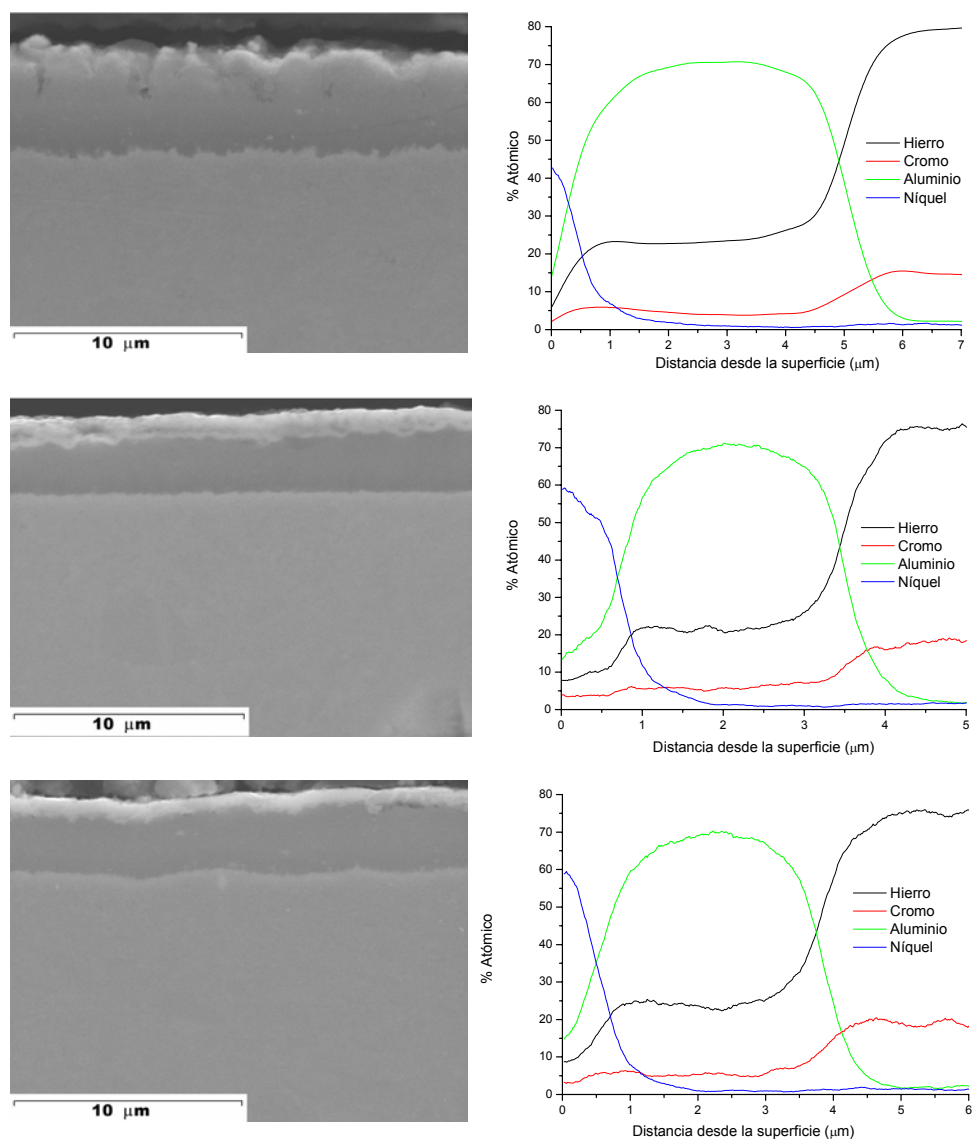


Figura IVc.44. Imágenes SEM y perfiles EDX en línea de los recubrimientos modificados con a)2%, b)4% y c)6% Y, a 550°C con relación HCl/H₂ 1/20 y durante 90 min. HCM12A.

De la misma manera que en el estudio de las adiciones de circonio, lantano y cerio, se llevo a cabo el análisis de los recubrimientos mediante EMPA, para poder saber si se ha producido incorporación de itrio en los recubrimientos. Los recubrimientos están libres de RE, siendo los valores registrados ruido de la medida. En la tabla IVc.XVIII se muestran algunos de los análisis obtenidos.

Tabla IVc.XVIII. Composición de los recubrimientos de aluminio/6% Y sobre el acero P-91 a 550°C y 90 minutos.

| <i>Elemento</i> | <i>% atómico</i> | |
|-----------------|----------------------|----------------------|
| | <i>Análisis 1</i> | <i>Análisis 2</i> |
| Al | 71,75 | 70,49 |
| Fe | 26,16 | 27,16 |
| Cr | 2,07 | 2,34 |
| Y | 3,3 10 ⁻⁴ | 9,1 10 ⁻³ |

Debido a que no existe ninguna cantidad de itrio representativa de una mejora de las características de los recubrimientos, se eligió la cantidad del 4% en peso en el lecho activo para estudiar el efecto que la temperatura tiene sobre éstos por simplificar resultados con los casos anteriores.

IVc.3.4.2. Influencia de la temperatura en los recubrimientos de aluminio modificados con 4% de itrio en el lecho reactivo.

En el estudio de la influencia de la temperatura se analizaron los recubrimientos modificados con un 4% de itrio en el lecho activo sobre P-91, P-92 y HCM12 A. El tiempo de deposición fue 90 minutos y la relación de gases HCl/H₂ 1/20. Las temperaturas de estudio, 520, 550 y 580°C. En la tabla IVc.XIX se detallan los espesores de los recubrimientos obtenidos en estas condiciones.

Tabla IVc.XIX. Espesores de los recubrimientos obtenidos para diferentes temperaturas utilizando HCl/H₂ =1/20 durante 90 minutos y 4% Y en el lecho activo.

| <i>Material</i> | <i>Espesor (μm)</i> | | |
|-----------------|---------------------|--------------|--------------|
| | <i>520°C</i> | <i>550°C</i> | <i>580°C</i> |
| HCM12 A | >0,5 | 2,5 | 5,2 |
| P-91 | 0,9 | 3,8 | 7,6 |
| P-92 | >0,5 | 2,7 | 4,8 |

Estos espesores son significativamente menores a los obtenidos en los casos de las deposiciones simples y con el resto de los RE. El efecto del itrio sobre los recubrimientos es negativo, y tanto en el espesor como en la calidad de los recubrimientos, ya que no es buena.

Los recubrimientos sobre los aceros HCM12A y P-92 realizados a 520°C son heterogéneos y de espesores muy bajos, menores que 0,5 μm. En las figuras IVc.45 y IVc.46 se muestran las imágenes obtenidas para los recubrimientos de 580°C y el obtenido a 520°C para el P-91. Como se observa en la figura IVc.45, sobre el acero P-91, a 520°C y adicionando 4% de itrio en el lecho activo el recubrimiento es heterogéneo y fino, mientras que presenta una mejor calidad cuando la temperatura asciende a 580°C. En este caso se observan claramente los precipitados ricos en cromo y la interfase recubrimiento sustrato serrada.

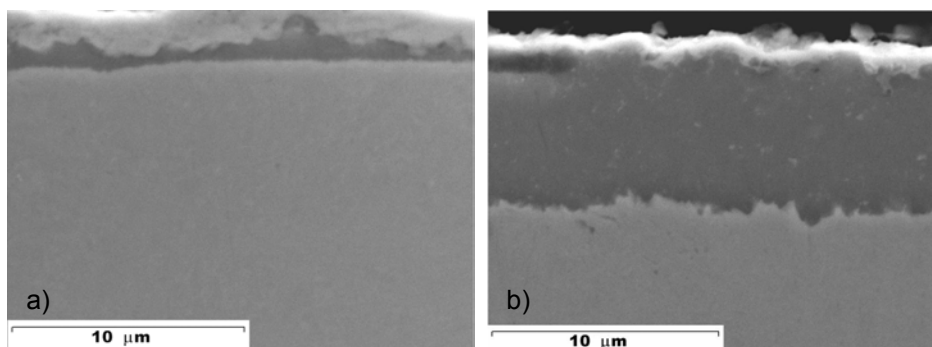


Figura IVc.45. Imágenes obtenidas por SEM de los recubrimientos de aluminio modificados con 4% en peso de Y en el lecho reactivo, con relación HCl/H_2 1/20 y durante 90 minutos a a) 520°C y b) 580°C. Substrato P91.

El recubrimiento realizados a la temperatura de 580°C y con la adición del 4% de itrio en el lecho activo, sobre el acero P-92 es homogéneo y uniforme, sin apreciar grietas transversales significativas, pero cuando el sustrato es el acero HCM12A se aprecian poros indicativos de la oclusión de gases y posterior degradación del recubrimiento (figura IVc.46)

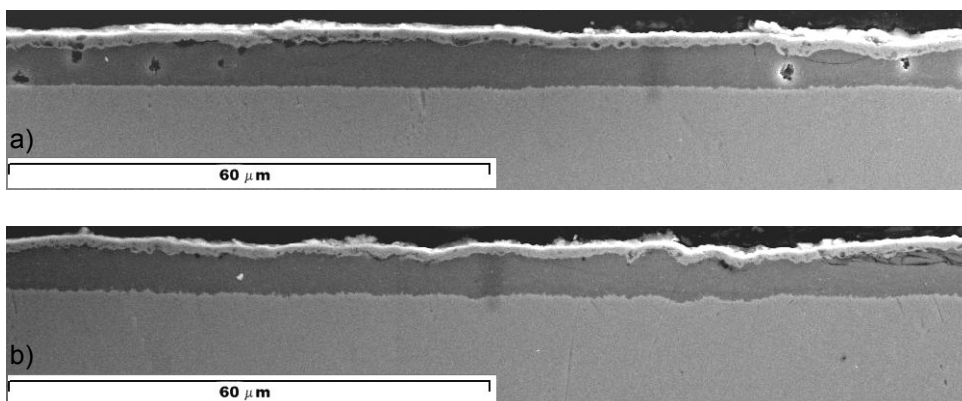


Figura IVc.46. Imágenes obtenidas por SEM de los recubrimientos de aluminio modificados con 4% en peso de Y en el lecho reactivo, con relación HCl/H_2 1/20 y durante 90 minutos a 580°C a) sustrato HCM12A y b) sustrato P92.

Se realizaron los análisis de DRX sobre estas muestras aluminizadas a 580°C, identificando las fases que se resumen en la tabla IVc.XX, para los tres sustratos estudiados. En todos ellos los recubrimientos están formados por la fase Fe_2Al_5 .

Tabla IVc.XX. Fases identificadas por DRX en las muestras recubiertas con el 4%Y en el lecho activo variando la temperatura de deposición.

| <i>Material</i> | <i>4% Y lecho activo. Temperatura deposición.</i> |
|-----------------|---|
| | <i>580°C</i> |
| P-91 | Fe- α + Fe_2Al_5 |
| P-92 | Fe- α + Fe_2Al_5 |
| HCM12A | Fe- α + Fe_2Al_5 |

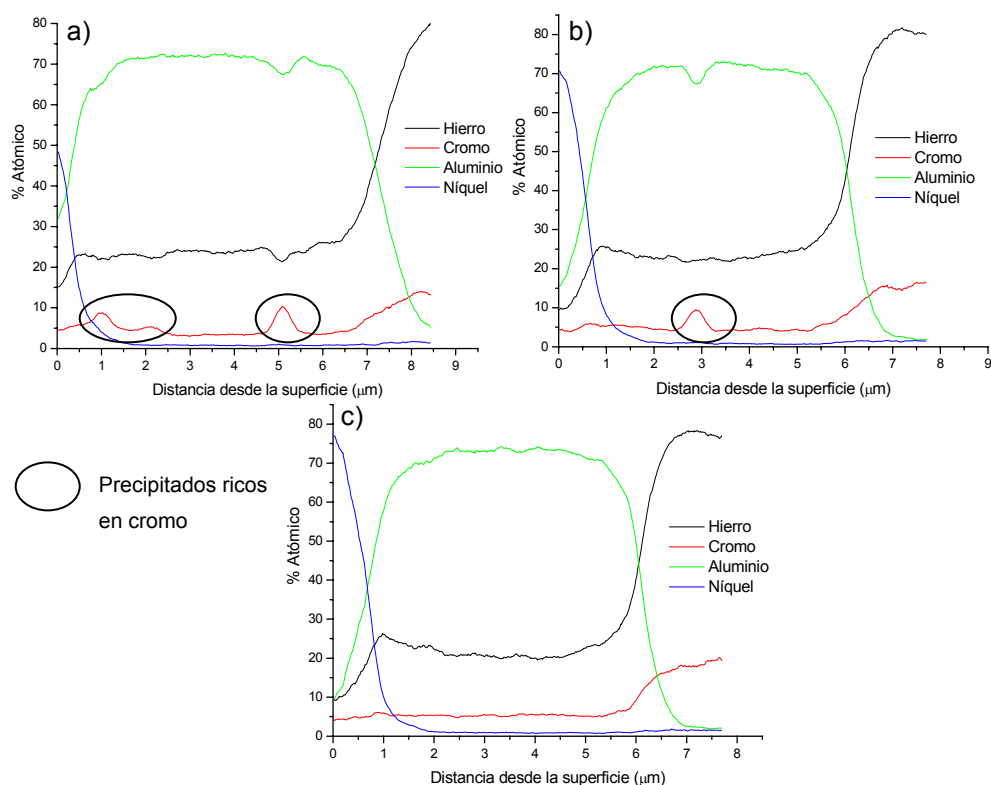


Figura IVc.47. Microanálisis EDX sobre los cortes transversales de los recubrimientos de aluminio modificados con 4% en peso de Y en el lecho reactivo, con relación HCl/H_2 1/20 y durante 90 minutos a 580°C. Substratos a) P-91, b) P-92 y c) HCM12A.

Por otro lado, los análisis en línea realizados sobre los recubrimientos obtenidos a 580°C se muestran en la figura IVc.47. En los análisis se observa que los recubrimientos tienen una composición prácticamente constante, con un intervalo del 71-73% atómico en aluminio, salvo en las zonas que la línea de análisis ha pasado por alguno de los precipitados ricos en cromo. En las zonas en que la línea los atraviesa se produce un aumento de la cantidad de cromo y disminución de la de aluminio, y en menor medida también la de hierro, como queda recogido en la figura IVc.47. Las composiciones atómicas de la matriz indican que los recubrimiento están formados por la fase $(Fe,Cr)_2Al_5$, en ningún caso se ha detectado la presencia de itrio a lo largo del recubrimiento.

IVc.4.DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Al igual que en el capítulo anterior, la discusión de los resultados experimentales comienza por explicar las características generales de los recubrimientos. Posteriormente se va a analizar la influencia de la adición de los diferentes RE desde el punto de vista de la generación de los nuevos cloruros que se forman en el sistema, el cambio en la atmósfera de reacción y el posible efecto catalítico que pueden proporcionar, así como el hecho de que, debido a su gran estabilidad no se haya detectado la presencia de los RE en los recubrimientos. Finalmente se va a estudiar la influencia que sobre el mecanismo y/o cinética de crecimiento pueda tener la adición de los diferentes RE.

IVc.4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.

IVc.4.1.1. Composición de los recubrimientos obtenidos.

Durante la exposición de los resultados experimentales se ha comentado que los recubrimientos modificados con los diferentes RE presentan unas características similares a los recubrimientos obtenidos mediante una aluminización simple por CVD-FBR.

Los recubrimientos realizados utilizando diferentes adiciones de RE sobre los tres sustratos estudiados en este capítulo, HCM12A, P-91 y P-92 están formados por una o dos fases intermetálicas ricas en aluminio, con la incorporación de cromo en solución sólida proveniente de los sustratos. Estas fases son los intermetálicos $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$ y $(\text{Fe,Cr})\text{Al}_3$. Se ha observado también la aparición de precipitados ricos en cromo, cuya morfología pequeña y blanca se revelaba en diferentes micrografías realizadas. Su presencia también se ha detectado mediante los microanálisis EDX, al atravesar la línea de análisis varios de estos precipitados y detectarse en esas regiones una concentración de cromo mayor que en el resto del recubrimiento. La composición de los precipitados ricos en cromo probablemente se corresponde con la fase $(\text{CrFe})_5\text{Al}_8$.

Otro aspecto que se puede destacar es que, independientemente del RE adicionado, la influencia del sustrato queda reflejada en los recubrimientos obtenidos. Tanto la composición de fases como los espesores varían según sea el sustrato HCM12A, P-91 o P-92, de manera similar a las aluminizaciones simples, sin la adición de ningún RE. Por otro lado, el efecto que los RE ejercen en los espesores de los recubrimientos es más acusado en los obtenidos en los aceros P-91 y P-92, mientras que sobre el acero HCM12A este efecto es menor.

En términos generales, en muchos de los experimentos realizados utilizando diferentes condiciones de temperatura y adición de los RE, los recubrimientos cuyos espesores son mayores corresponden a los obtenidos sobre los sustratos P-91 y P-92, y los menores espesores se obtienen en el sustrato HCM12A. Estos resultados coinciden con los obtenidos en el capítulo anterior, en que también se obtenían espesores mayores sobre los sustratos P-91 y P-92 que sobre el acero HCM12A. Se deduce pues que, la posible influencia de los elementos de aleación del acero es similar cuando se realiza una aluminización simple que cuando a ésta se le adicionan diferentes RE en lecho activo.

IVc.4.1.2. Recubrimientos basados en aluminuros de hierro modificados con elementos reactivos.

Una de las razones por las que se ha llevado a cabo el estudio de la adición de diferentes RE al lecho activo, es debido a que era conocido el Efecto del Metal Reactivo, el cual postula que la adición de pequeñas cantidades de ciertos elementos con gran avidez por el oxígeno sobre aleaciones formadoras de alúmina o cromia, haga que la resistencia a la oxidación a elevada temperatura se vea incrementada.

Existen dos maneras generales de introducir los RE en los recubrimientos o aleaciones resistentes a la oxidación a elevadas temperaturas, mediante el dopado interno y el externo [316].

- Dopado interno. En este caso el RE es adicionado directamente a la aleación como un elemento metálico o una dispersión de su óxido.
- Dopado externo, en el que el RE es introducido en la parte externa de la aleación, bien mediante implantación iónica en la región exterior, o la

aplicación de un recubrimiento basado en el RE o en sus óxidos. La ventaja que presenta este método es que la introducción del RE no afecta a las propiedades mecánicas de la aleación. Los métodos más usados para realizar recubrimientos de RE son los procesos sol-gel [316], inmersión en el elemento reactivo fundido, proyección térmica y “*sputtering*” [317]. También se han utilizado métodos poliméricos, por electroforesis y mediante MOCVD y CVD modificado [317].

La obtención de recubrimientos basados en aluminuros de hierro modificados con RE han sido ampliamente estudiados, encontrándose en la bibliografía diferentes métodos de obtención. Estos métodos, si bien pasan por la obtención de un recubrimiento para mejorar las propiedades de resistencia a la corrosión o a la abrasión a elevadas temperaturas, la adición de los RE se realiza en toda la masa del recubrimiento, que es en realidad la aleación formadora de alúmina, por lo que podría considerarse un dopado interno del compuesto que forma el recubrimiento. Se destacan:

- Aluminización mediante procesos de “*pack cementation*”. Se pueden realizar diferentes recubrimientos basados en aluminuros de hierro modificados con itrio a la temperatura de 950°C [312, 318]. También se pueden obtener por este método de deposición recubrimientos de aluminio/cromo modificados con hafnio [319], diferentes tierras raras [302] y óxidos de cerio [250].
- Mediante CVD-FBR a temperaturas superiores a los 1000°C, se consigue introducción de itrio en diferentes recubrimientos, por ejemplo en los recubrimientos de cromo realizados sobre aceros [320].
- A partir de técnicas de electrodeposición sobre el sustrato níquel se pueden obtener recubrimientos compuestos por níquel y La_2O_3 [309].
- Al llevar a cabo la inmersión de acero en aluminio fundido habiendo introducido lantano en el fundido, se obtienen recubrimientos basados en aluminuros de hierro con incorporación de lantano, cuyos espesores son 2 ó 3 veces mayores que sin adicionar el elemento reactivo [310].
- Se han realizado recubrimientos sobre aceros, basados en aleaciones base níquel con diferentes RE mediante la técnica de “*clad laser*” [306].

- Recubrimientos basados en aluminuros con incorporación de itrio, obtenidos por la técnica de “*spark*” pulsado [311].

Según los diferentes autores, tras la utilización de estos métodos de deposición se produce la incorporación de cada RE en los recubrimientos. Pero las zonas en las que éstos se incorporan son diferentes según el estudio. Así, en los recubrimientos realizados por “*pack cementation*”, según Zhang y colaboradores, el RE (itrio) está fundamentalmente en la zona exterior del recubrimiento y también en los límites de grano [318]. De la misma manera, K Wang y colaboradores explican que, debido al gran radio atómico que los RE que han utilizado, cerio y lantano, presentan, éstos se alojan en los límites de grano y no forman parte de las aleaciones que constituyen el recubrimiento [306].

Pero otros autores como X Wang y colaboradores, afirman por el contrario que la mayor concentración de RE se da en la interfase recubrimiento-substrato [312].

El fundamento de los procesos de “*pack cementation*” y CVD-FBR a elevada temperatura, es muy similar al de la técnica de CVD-FBR que se ha utilizado en la presente tesis doctoral, y como se ha visto, mediante estas técnicas se consiguen obtener recubrimientos basados en aluminuros de hierro incorporando diferentes elementos reactivos.

Por el contrario, en la presente investigación, y según los resultados experimentales obtenidos, no se ha detectado en ningún caso la presencia de ningún RE (circonio, lantano, cerio e itrio) ni mediante el microanálisis EDX en línea, ni por análisis puntuales con microsonda electrónica, EMPA. Considerando que el límite de detección de estas técnicas es muy bajo, del orden de partes por millón, se puede concluir que no ha habido incorporación significativa de los diferentes RE al recubrimiento. Pero, aun no habiendo introducción significativa de RE en los recubrimientos, sí ha quedado patente que la adición de los RE al lecho fluidizado modifican los espesores de los recubrimientos obtenidos, y por lo tanto han de participar en algunas de las etapas de la formación de los recubrimientos.

El hecho de que no se incorporen RE a los recubrimientos obtenidos mediante la técnica de CVD-FBR y sí al utilizar técnicas de “*pack cementation*” o CVD-FBR a elevada temperatura, puede ser debido a que en el proceso utilizado en la presente investigación la temperatura de trabajo es considerablemente menor a la de los procesos de “*pack cementation*” o CVD-FBR a elevada temperatura. En el presente estudio la temperatura no supera los 580°C, mientras que, según la bibliografía, la de “*pack cementation*” es alrededor 950°C [312, 318] y la de CVD-FBR a elevada temperatura supera los 1000°C [320]. Se deduce por lo tanto que, a temperaturas de deposición alrededor de 1000°C, si se incorporan cantidades suficientes de RE al recubrimiento basado en aluminuros de hierro como para ser detectados mediante técnicas de análisis habituales, EDX, espectroscopia electrónica de transmisión.

Pero a temperaturas más bajas, como las utilizadas en la presente investigación, la energía suministrada es suficiente como para producir la deposición de aluminio por formación de aluminuros de hierro, pero no como para que se produzca una incorporación detectable y significativa de los diferentes RE en los recubrimientos. Como se ha visto en el apartado de simulación con Thermo Calc, los cloruros de RE que se generan presentan una gran estabilidad termodinámica, y es muy difícil que en el rango de temperaturas de trabajo (520-580°C) se produzca alguna reacción de descomposición o reducción de estos cloruros con el fin de depositarlos junto con el aluminio.

Se puede resumir por tanto que, la ausencia de los RE en el recubrimiento, es consecuencia de la baja temperatura del método de deposición empleado. Un aumento de la temperatura de deposición, con el fin de lograr la incorporación de los RE no sería recomendable, debido a tres factores fundamentales:

- Se podrían producir cambios microestructurales no deseables en los sustratos, no aprovechándose la principal ventaja de este método de deposición, el uso de temperaturas relativamente bajas.
- El aluminio que forma parte del lecho fluidizado podría fundir.
- Según los resultados obtenidos, aún no detectándose RE, la incorporación de éstos al lecho activo modifica la atmósfera de reacción, teniendo una

influencia en las características de los recubrimientos, ya que se produce una variación de los espesores.

IVc.4.2. CAMBIO DE LA ATMÓSFERA DE REACCIÓN POR LA INTRODUCCIÓN DE LOS ELEMENTOS REACTIVOS Y SU EFECTO EN EL CRECIMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS.

Aún no detectándose los diferentes RE en los recubrimientos obtenidos sobre los substratos P-91, P-92 y HCM12A, queda patente que estos elementos reactivos tienen una influencia importante, sobre todo en el espesor de los recubrimientos que se obtienen.

La adición de los diferentes RE al lecho fluidizado hace que cambie la atmósfera de deposición. Tal y como se vio en el apartado de la simulación termodinámica, esta diferencia con respecto al sistema de deposición simple de aluminio viene caracterizado principalmente por:

- Cambio en las cantidades relativas de los precursores de la deposición de aluminio, haciendo que el AlCl_3 , uno de los principales responsables de la deposición, sea uno de los compuestos con mayores presiones parciales.
- La generación de nuevos compuestos en la atmósfera de reacción, los cloruros de los RE adicionados.

IVc.4.2.1. Cambio de la cantidad de precursores gaseosos con respecto a la aluminización simple.

Gracias al estudio de la atmósfera de reacción CVD a través de la simulación termodinámica con Thermo Calc, se puede evaluar la influencia que tiene la introducción de los diferentes RE (circonio, cerio, lantano e itrio) al lecho fluidizado en el proceso de deposición por CVD-FBR. Uno de los aspectos más importantes que se producen por la incorporación de estos elementos, es el drástico cambio que se origina en las presiones parciales de los precursores gaseosos de la deposición de aluminio.

Tal y como se ha explicado en el apartado IVc.2.2, al añadir los diferentes RE al lecho fluidizado se favorece la formación de los principales precursores del proceso

de deposición (el precursor AlCl) sobre otros compuestos de aluminio mayoritarios en el sistema de aluminización simple (sin adicionar RE), como el AlCl_3 .

En la figura IVc.48 se muestra más claramente esta variación de las presiones parciales de los principales precursores, para los sistemas Al/Zr , Al/Ce , Al/La y Al/Y .

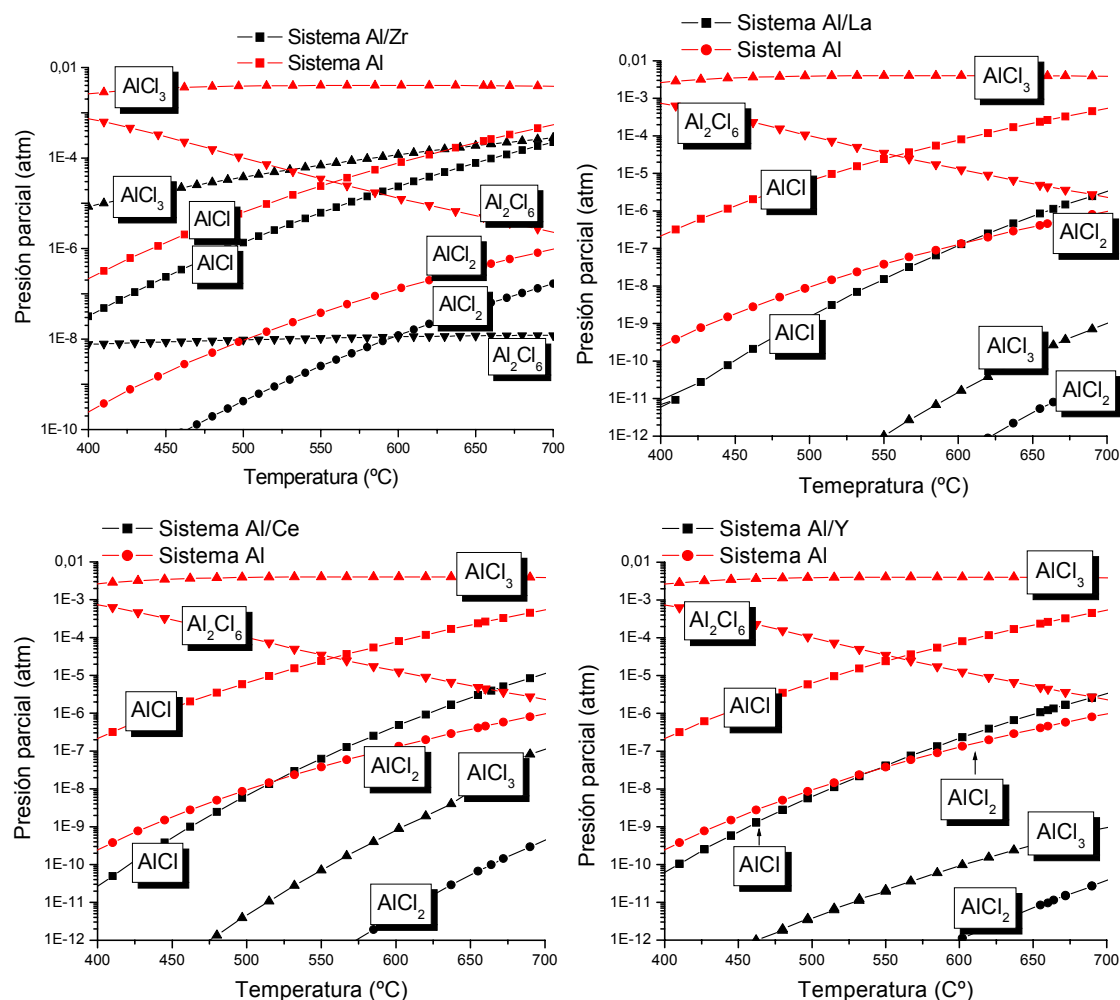


Figura IVc.48. Comparación entre las presiones parciales de los principales precursores del proceso CVD-FBR en los sistemas de aluminización simple y Al/Zr , Al/La , Al/Ce y Al/Y .

En la figura IVc.48 se observa claramente cómo, el precursor más importante de la deposición de aluminio, AlCl , tiene mayor contribución en la atmósfera de reacción en los sistemas Al/RE que en el de aluminización simple, e incluso, en el caso de los sistemas Al/Ce , Al/La y Al/Y , la presión parcial del AlCl , en todo el rango de temperaturas estudiado, es alrededor de 1000 veces superior al del segundo precursor más abundante, el AlCl_3 , que no participa activamente en la deposición.

La atmósfera de reacción generada al introducir los RE va a favorecer la deposición de aluminio con respecto al proceso de aluminización simple, ya que el precursor AlCl es de los compuestos con mayores presiones parciales en la atmósfera de reacción, si no el más abundante.

Por otro lado, no solamente es favorable para la deposición el hecho de que el AlCl sea, en los diferentes sistemas, un precursor cuya presión parcial es elevada, sino también el hecho de la fuerte depresión de la presión parcial del compuesto AlCl₃. Según se ha estudiado en el capítulo IVb.2.4, correspondiente a la simulación termodinámica del proceso de aluminización simple, las principales reacciones que intervienen en la deposición del aluminio en la superficie del sustrato son reacciones de descomposición y reducción, destacándose la de descomposición del AlCl (reacción IVb.24), cuyo subproducto de reacción es el compuesto AlCl₃.

Según el principio de Le Chatelier [321], y con respecto al sistema de aluminización simple, al ser la presión parcial del AlCl₃ menor en la atmósfera de reacción, las reacciones de descomposición se verán más desplazadas hacia la formación del aluminio y el AlCl₃, favoreciendo, por tanto, la deposición.

Como se ha expuesto en el epígrafe IVc.3, por regla general, la introducción de los diferentes RE modifica de manera apreciable el espesor de las capas depositadas, no así su composición. Al adicionar los RE circonio, lantano y cerio, esta modificación se produce de manera que los espesores de los recubrimientos obtenidos sobre los aceros P-91, P-92 y HCM12A sean generalmente mayores que en el proceso de aluminización simple. Por el contrario, la introducción de itrio hace que tanto la calidad de los recubrimientos, como los espesores obtenidos sean menores.

La principal conclusión que se puede extraer de este apartado, es que el efecto que produce la incorporación de los diferentes RE en el cambio de las cantidades de los precursores de aluminio es beneficioso para la deposición de aluminio, justificando así el incremento de espesor de los recubrimientos en los sistemas Al/Zr, Al/Ce y

Al/La. Pero esta justificación no es válida para el sistema Al/Y, ya que los espesores son menores que en la aluminización simple.

Pero hay que tener en cuenta también que, al incorporar los diferentes RE no solamente se modifican las presiones parciales de los cloruros de aluminio, sino que, según la simulación, se crean nuevos compuestos de RE, los cuales podrían influir también en la deposición de aluminio, bien favoreciéndola o bien dificultándola.

IVc.4.2.2. Influencia de los cloruros de elementos reactivos en la deposición de aluminio.

Tras el estudio termodinámico de la atmósfera de reacción CVD-FBR al ser modificada con los diferentes RE, se ha comprobado la gran estabilidad de la mayoría de los cloruros que se generan al reaccionar el HCl con los diferentes RE. Esta gran estabilidad hace que, a las temperaturas a las que se realizan las deposiciones, sea muy poco probable que estos cloruros sufran reacciones de descomposición o reducción similares a las que originan la deposición del aluminio en la superficie de los substratos, y por lo tanto, no se produce la codeposición Al/RE.

Pero los cloruros de los RE, aun sin sufrir reacciones de descomposición o reducción, sí pueden afectar a la deposición de aluminio, bien por la modificación de la atmósfera del sistema o bien por posibles efectos catalíticos de las reacciones de descomposición y reducción para la obtención del aluminio, previo al crecimiento del recubrimiento.

En cada sistema de aluminización modificado, Al/Zr, Al/Ce, Al/La y Al/Y, la cantidad de cloruros de RE que se producen es similar, pero no idéntica. En la figura IVc.49 se muestran las presiones parciales de los cloruros de los diferentes RE en función de la temperatura y su relación con la presión parcial del principal precursor de la deposición de aluminio, el AlCl.

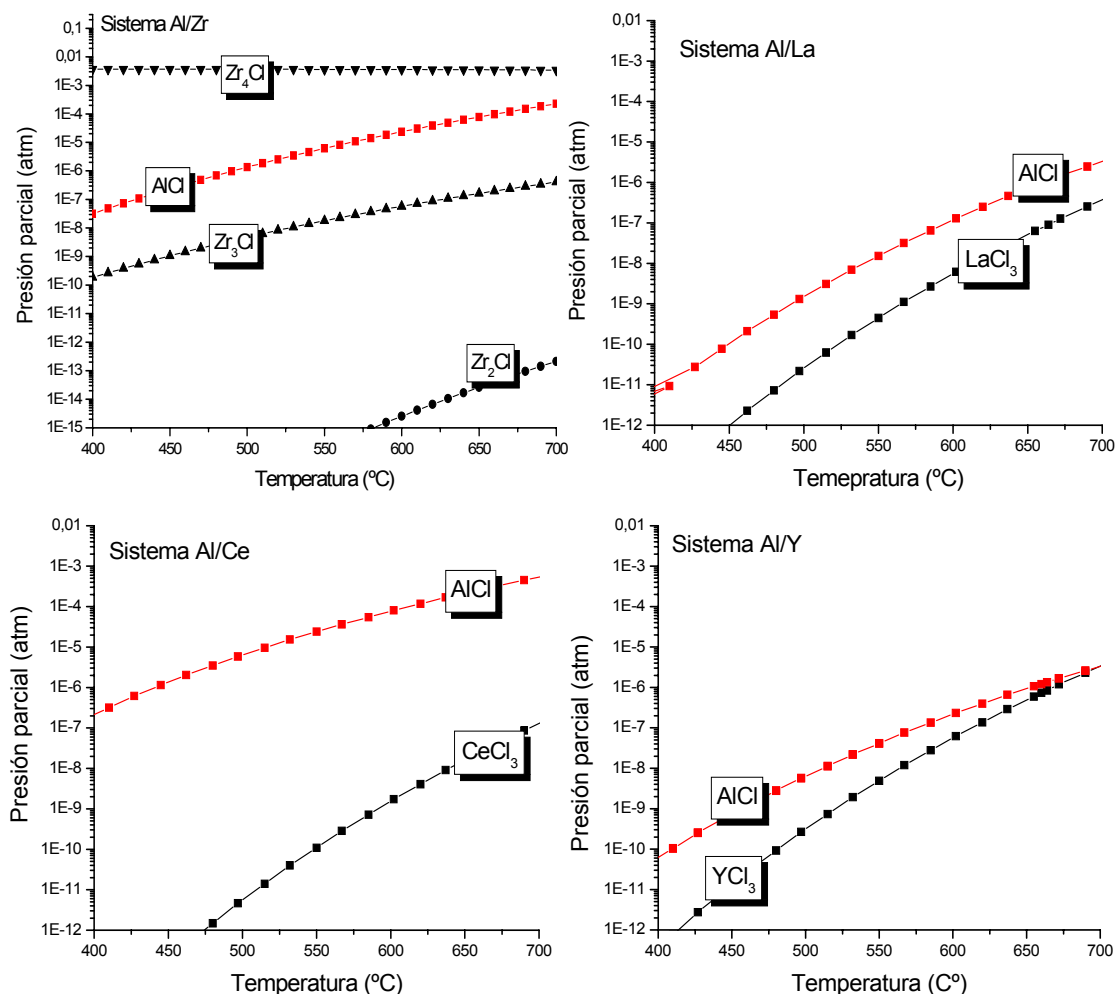


Figura IVc.49. Presiones parciales de los cloruros de RE y AlCl en los sistemas de aluminización Al/Zr, Al/La, Al/Ce y Al/Y.

En el sistema Al/Zr se forman tres cloruros de aluminio con presiones parciales mayores que 10^{-15} atmósferas en el rango de temperaturas estudiado, el ZrCl_4 presenta una presión parcial elevada, sin embargo la del ZrCl_3 es aproximadamente dos órdenes de magnitud menor a la del AlCl . A la vista de que los recubrimientos obtenidos en el sistema Al/Zr, que son de mayor espesor que los obtenidos en el sistema de aluminización simple, cabe suponer que esta mezcla de cloruros de circonio favorezca la deposición de aluminio.

Por otro lado, tanto el cloruro de lantano como el de cerio presentan presiones parciales más bajas que el AlCl , la presión parcial del LaCl_3 es aproximadamente 1000 veces menor que la del AlCl , y la del CeCl_3 10000 veces menor, en el rango de temperaturas estudiado. La presencia de estos cloruros, de igual manera que los de circonio en el sistema Al/Zr pueden ser favorables para la deposición de aluminio,

ya que por lo general el grado de deposición en los sistemas Al/Ce y Al/La es mayor que al realizar recubrimientos sin introducir RE.

Por el contrario, la presión parcial del YCl_3 , en el rango de temperaturas de trabajo (entre 520 y 580°C), es solamente 10 veces menor que la del AlCl. Debido a que la calidad y espesores de los recubrimientos obtenidos con el sistema Al/Y es menor que la de los obtenidos sin RE, se deduce que la presencia del YCl_3 produce un efecto claramente negativo para la deposición. En el sistema Al/Y, aún siendo el AlCl el precursor de presión parcial mayor el grado de deposición es menor, por lo tanto el efecto negativo es atribuible al nuevo compuesto generado, el YCl_3 .

Tanto el efecto positivo que sobre la obtención de los recubrimientos tienen los cloruros de circonio, cerio y lantano, como el negativo producido por el de itrio podrían ser atribuidos, posiblemente, a la influencia que estos compuestos producen en las diferentes reacciones de descomposición y reducción de obtención de aluminio en la superficie del substrato, expuestas en el apartado IVd.2.4.

IVc.4.2.2.1. Efecto positivo de los cloruros de circonio, cerio y lantano.

Utilizando condiciones experimentales similares, como norma general, los espesores de los recubrimientos obtenidos en las deposiciones modificadas con circonio, cerio y lantano son mayores que las de las aluminizaciones sin modificar. Por tanto, la presencia de los cloruros de circonio, lantano y cerio, en la atmósfera de reacción de cada sistema de aluminización, posiblemente haga que las reacciones de descomposición y reducción por las que se obtiene el aluminio en la superficie del substrato se produzcan en mayor extensión, por lo tanto a mayor velocidad. Esta influencia positiva resulta ser más acusada en el caso de la utilización de RE circonio, ya que, por lo general, en este caso los espesores de los recubrimientos obtenidos son los mayores.

Si se profundizara en esta línea de estudio, se podría proponer que estos cloruros ejerzan un efecto acelerador sobre estas reacciones, según el esquema de la figura IVc.50, donde se ha elegido la reacción más importante en la obtención del aluminio en la superficie del substrato, la de descomposición del AlCl. Esta hipótesis no ha

sido estudiada en profundidad, ya que no es el objeto de la presente investigación, pero puede ser interesante explorarla en el futuro.

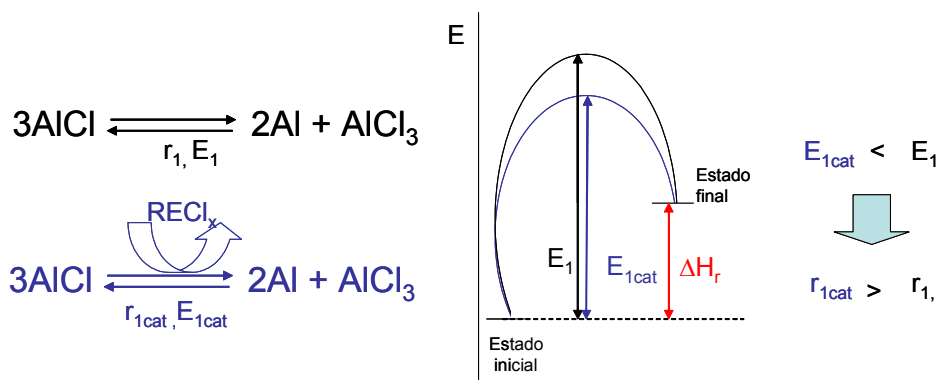


Figura IVc.50. Posible proceso de catálisis por parte de los cloruros de Zr, La y Ce sobre la reacción de descomposición del AlCl con obtención de Al.

Se han encontrado casos similares en la bibliografía, según Martensson [322] existe el efecto catalítico del ZrCl_4 en el crecimiento por CVD de recubrimientos de alúmina depositados en un sistema $\text{AlCl}_3/\text{ZrCl}_4/\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{SH}_2$, explicando que un aumento de la cantidad de ZrCl_4 implica una mayor deposición de alúmina atribuyéndolo a la catálisis de una o más reacciones de la fase gas. Por otro lado, es ampliamente conocido que los cationes trivalentes de metales de elementos de transición y tierras raras son catalizadores en muchas reacciones químicas [323, 324], siendo el LaCl_3 catalizador en algunos procesos [325] y también el CeCl_3 y el CeO_2 [326, 327], así como de compuestos con cationes tetravalentes, como el ZrCl_4 [322], [328].

Aunque los mecanismos de las reacciones y de los procesos catalíticos que se han encontrado en la bibliografía son muy diferentes a las reacciones gas-sólido que se producen en el proceso CVD-FBR, esta hipótesis podrá servir de inicio a una investigación más profunda de la química de la deposición CVD-FBR modificada con los diferentes RE, centrándose en el posible efecto catalítico que los cloruros de RE pueden ejercer.

IVc.4.2.2.2. Efecto negativo del cloruro de itrio.

A la vista de los resultados obtenidos, queda patente que la introducción de itrio en el lecho fluidizado hace que los recubrimientos sean de peor calidad y menor espesor que los realizados sin este RE.

Como se ha discutido en el epígrafe anterior, la introducción de itrio hace que se modifique la atmósfera de reacción, haciendo que el precursor principal, AlCl , sea el que presente la mayor presión parcial y que se genere un nuevo compuesto, el YCl_3 . El hecho de que experimentalmente se obtengan peores recubrimientos ha de ser atribuido al nuevo compuesto que se ha generado, el YCl_3 , ya que en las deposiciones simples no se encuentra en la atmósfera de reacción.

Contrariamente a los cloruros de circonio, cerio y lantano, el cloruro de itrio también podría influir en las reacciones de descomposición y reducción de la obtención del aluminio, dificultándolas, y por lo tanto, se den en menor extensión, obteniendo menos cantidad de átomos de aluminio en la superficie del sustrato.

Finalmente, y a modo de resumen, en la figura IVc.51 se muestra un esquema del posible proceso de obtención del aluminio en la superficie del sustrato, observando la diferencia del sistema de aluminización simple con los sistemas modificados con circonio, lantano, cerio e itrio.

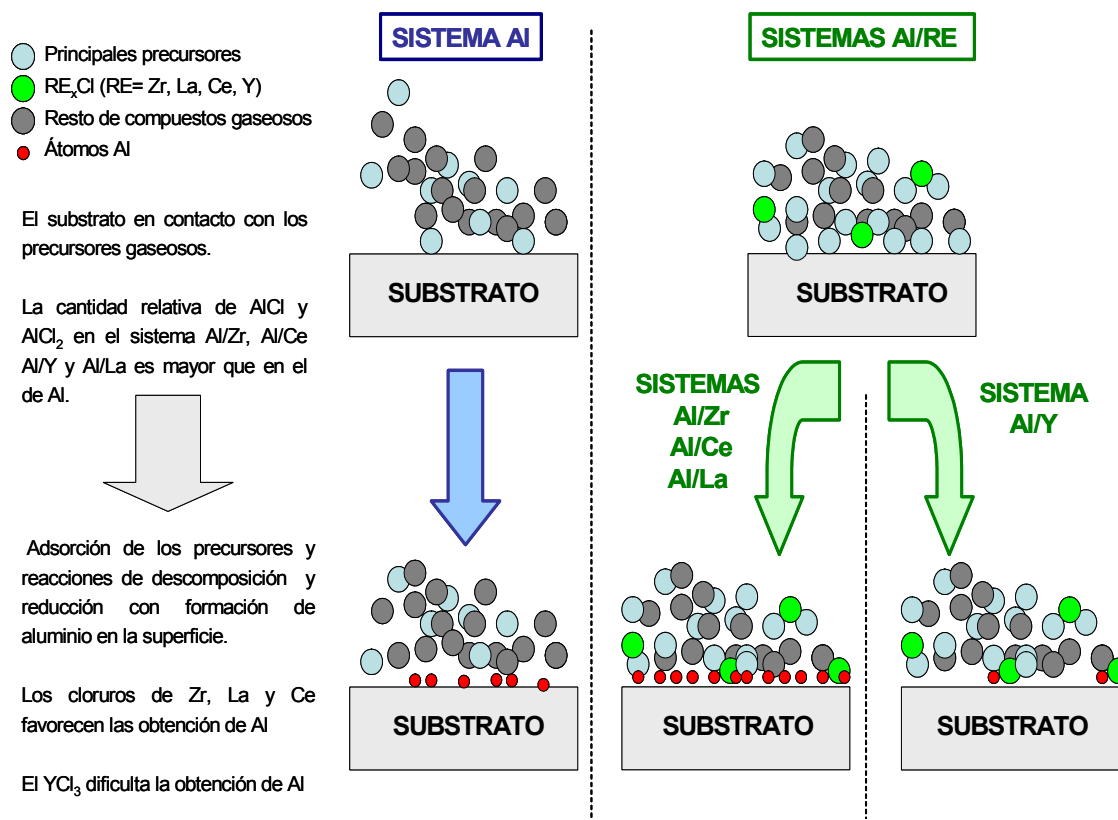


Figura IVc.51. Esquema del posible proceso de obtención de aluminio en el sistema de aluminización simple y los sistemas Al/RE

IVc.4.3. EFECTO DE LOS ELEMENTOS REACTIVOS EN LOS RECUBRIMIENTOS SOBRE LOS DIFERENTES SUBSTRATOS.

Se ha explicado que la introducción de los diferentes RE, circonio, lantano, cerio e itrio hacen que se modifique la atmósfera de reacción, y esta modificación influye, en mayor o menor medida, en el espesor del recubrimiento generado, medido a través de su espesor medio, pero la composición de los recubrimientos no se ve modificada.

A modo de resumen, en la figura IVc.52 se presenta un diagrama de barras en el que quedan recogidos los espesores de los recubrimientos modificados con los diferentes RE y no modificados, según la temperatura de deposición y el sustrato utilizado.

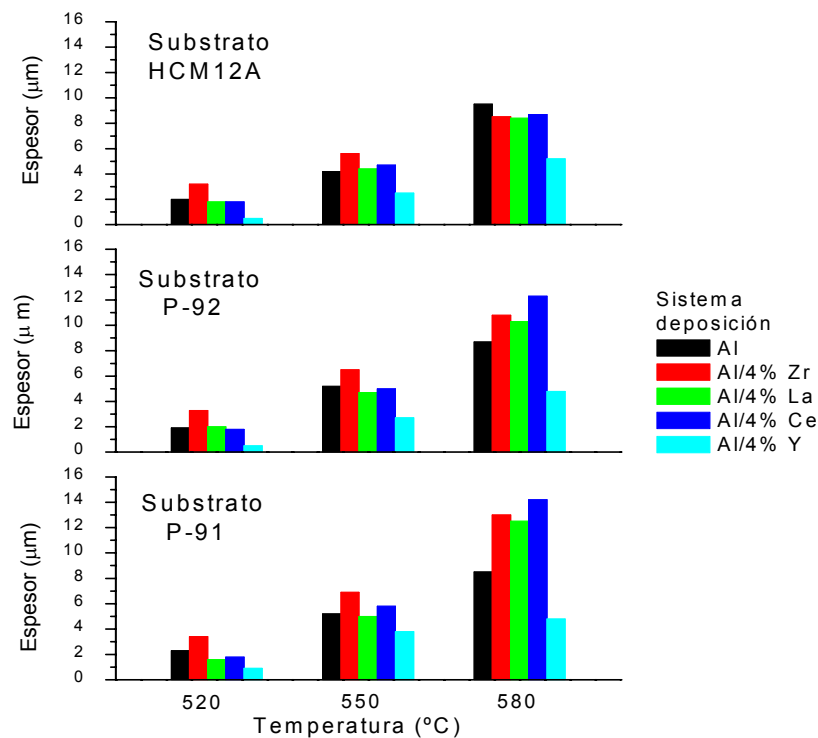


Figura IVc.52. Espesores de los recubrimientos de los diferentes sistemas de deposición para los sustratos P-91, P-92 y HCM12A.

Según los resultados, las composiciones de los recubrimientos obtenidos mediante el proceso de aluminización simple o modificado son las mismas para cada sustrato utilizado, no así los espesores de los recubrimientos.

- **Substrato HCM12A.** El diagrama de barras de la figura IVc.52 muestra que los recubrimientos depositados sobre el sustrato de acero HCM12A, al utilizar cerio y lantano, presentan un espesor parecido a los registrados al

llevar a cabo las deposiciones simples de aluminio. Solamente se aprecia un aumento de espesor en los recubrimientos modificados con circonio y, al utilizar itrio, los espesores obtenidos son siempre menores.

Por otro lado, las fases que componen los recubrimientos presentan la misma tendencia que en el sistema de deposición simple de aluminio: Cuando el espesor del recubrimiento es menor que un cierto valor de espesor crítico, que para el caso del sustrato HCM12A resultaba ser aproximadamente de 4 μm , el recubrimiento está formado por la fase intermetálica $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$, mientras que los recubrimientos cuyo espesor sea superior a 4 μm lo constituyen las fases $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$ y $(\text{Fe,Cr})\text{Al}_3$.

- **Substratos P-91 y P-92.** Al igual que en las deposiciones simples de aluminio, el comportamiento de estos aceros frente a las deposiciones modificadas con RE es muy similar, debido, principalmente, a que presentan una microestructura y una composición muy parecidas.

De esta manera, las composiciones y los espesores observados se pueden considerar análogos. Sobre estos sustratos, el efecto beneficioso de la adición de circonio, cerio y lantano sí se ve reflejado en el mayor espesor observado en los recubrimientos realizados a 550°C y sobre todo, a la temperatura de 580°C. A la temperatura de 520°C solamente el sistema modificado con circonio hace que el grado de deposición sea mayor que sin utilizar RE. Por otro lado, la introducción de itrio hace que, el espesor se vea disminuido a todas las temperaturas de deposición.

Los resultados experimentales han confirmado que la introducción de los RE no modifica la composición de los recubrimientos basados en aluminuros de hierro. Como en el caso de los recubrimientos obtenidos por deposición simple de aluminio, cuando el espesor no es muy elevado (condiciones de trabajo de 520°C) los recubrimientos están formados por $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$. Pero cuando el espesor es mayor que el crítico, los recubrimientos que se obtienen son bifásicos, constituidos por los intermetálicos $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$ y $(\text{Fe,Cr})\text{Al}_3$. En estos casos se desconoce el valor del espesor crítico, pero ha de ser menor de

8,5 μm , que es el espesor más bajo para el cual, en el acero P-91, se ha obtenido un recubrimiento bifásico.

Por otro lado, el hecho de que ni en los recubrimientos obtenidos sobre el substrato HCM12A, ni sobre los aceros P-91 y P-92, se haya encontrado una modificación en la composición de los recubrimientos hace pensar que, ni la naturaleza del mecanismo de crecimiento, posiblemente por reacción-difusión, ni la cinética de la deposición, se hayan visto modificadas.

La introducción de los RE hace que se modifique la atmósfera de reacción CVD-FBR, y en el caso de adicionar circonio, cerio y lantano, se aumenta el grado de deposición, y al adicionar itrio se disminuye. Pero este hecho es debido a que se aumenta o disminuye la cantidad de aluminio disponible en la superficie del substrato no porque se modifique la cinética o el mecanismo de crecimiento del recubrimiento. Esta etapa de obtención de aluminio a partir de los precursores gaseosos es previa al mecanismo de crecimiento del recubrimiento basado en aluminuros de hierro por reacción-difusión.

Se deduce que los recubrimientos obtenidos al adicionar RE son de mayor o menor espesor, según el RE, por el mero hecho de haber más o menos aluminio disponible en la superficie del substrato para formar el aluminuro de hierro, no por la modificación de ese crecimiento (mecanismo o cinética) del aluminuro de hierro.

El hecho de que tanto la cinética, como el mecanismo de crecimiento, se mantengan en las deposiciones modificadas con los RE hace que se pueda explicar porqué, sobre el substrato HCM12A, no se aprecie tanto la influencia positiva de los RE circonio, cerio y lantano, pero sí la negativa de la introducción de itrio. Como se explicó en el capítulo de los recubrimientos de aluminio IVb.4.1.3.2, la principal razón que hace que los recubrimientos depositados sobre el acero HCM12A sean de menor espesor que los de P-91 y P-92 es la mayor incorporación de cromo en los aluminuros de hierro depositados sobre el acero HCM12A. Este cromo incorporado hace que el espesor del recubrimiento sea menor, ya que la difusión de los átomos de aluminio a través del intermetálico hasta la interfase recubrimiento-substrato

(según se proponía en el mecanismo de reacción-difusión) va a verse dificultada por ser mayor la cantidad de cromo en el intermetálico.

Por eso, en los sistemas de deposición Al/Zr, Al/Ce y Al/La y el sustrato HCM12A, se produce, en la superficie del sustrato, una cantidad de aluminio mayor que en la deposición simple, pero el cromo incorporado en el intermetálico frena la difusión de este aluminio más que en los sustratos P-91 y P-92, no se puede observar aumento del espesor como en los recubrimientos sobre los aceros P-91 y P-92.

Por otro lado, la cinética de la deposición no se ve modificada al introducir los RE en el lecho fluidizado, es decir, en el crecimiento de la fase $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$, la cinética de deposición es de tipo lineal (control del crecimiento por reacción química en la interfase recubrimiento-sustrato), y cuando se forman conjuntamente los intermetálicos $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$ y el $(\text{Fe,Cr})\text{Al}_3$ la cinética de deposición es de tipo parabólico (control del crecimiento por la difusión del aluminio a través del recubrimiento).

Este hecho hace que los valores de la energía de activación del crecimiento, en las deposiciones modificadas con RE, se mantengan en valores cercanos a los encontrados para el caso de los recubrimientos obtenidos tras un proceso de deposición simple, ya que el mecanismo y cinética son similares. Aunque sí pueden sufrir modificaciones, ya que, la influencia de ciertos RE es más patente a mayores temperaturas que a menores, como se puede ver en el diagrama de barras de la figura IVc.52.

Se han calculado los valores de las energías de activación de las deposiciones modificadas con circonio, lantano y cerio. El caso del itrio no se ha tenido en cuenta al considerar que no hay datos representativos de los espesores de los recubrimientos realizados a la temperatura de 520°C.

El procedimiento para el cálculo de la energía de activación es análogo al llevado a cabo en el epígrafe IVb.4.2.2, es decir, suponiendo una dependencia del proceso

exponencial con la temperatura y tomando la velocidad de deposición como el cociente entre el espesor obtenido (en metros) y el tiempo de deposición (en minutos). Se calculan por tanto los valores de las energías de activación, sabiendo que los valores obtenidos son meramente orientativos; quedan recogidos en la tabla IVc.XXI.

Tabla. IVc.XXI. Valores calculados de la energía de activación del crecimiento de los recubrimientos obtenidos por CVD-FBR en diferentes sistemas de deposición y con sustratos.

| <i>Sistema</i> | <i>Energía de activación (kJ/mol)</i> | | | |
|----------------|---------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| | <i>Al</i> | <i>Al/Zr</i> | <i>Al/Ce</i> | <i>Al/La</i> |
| HCM12A | 145,87 | 91,72 | 148,0 | 144,66 |
| P-91 | 122,88 | 125,78 | 193,89 | 192,92 |
| P92 | 143,16 | 111,31 | 180,25 | 183,69 |

Los valores de la tabla IVc.XXI muestran que todas energías de activación son del mismo orden de magnitud, en concordancia con la hipótesis de que tanto el mecanismo como la cinética de deposición no varían con la introducción de RE.

Pero en el caso de las deposiciones sobre los aceros P-91 y P-92 y en los sistemas modificados Al/La y Al/Ce se aprecia un aumento considerable de la energía de activación, siendo debido a que la influencia de estas RE en el aumento del espesor es más acusado a la temperatura de 580°C que a las otras temperaturas de trabajo.

VIc.5. ASPECTOS RELEVANTES A DESTACAR.

Se ha estudiado la introducción de los RE circonio, lantano, cerio e itrio al lecho activo en el proceso de deposición CVD-FBR. Los aspectos más destacados se resumen en:

- La introducción de los RE hace que se modifique la atmósfera de reacción, ya que se generan compuestos que contienen los RE y se varían las presiones parciales de los precursores de aluminio, haciendo que el precursor AlCl_3 sea de los compuestos que tienen las presiones parciales mayores.
- La composición de los recubrimientos es similar a la de los obtenidos tras un proceso de aluminización simple, encontrándose diferencias en los espesores obtenidos, no en la composición de fases.
- Al no existir incorporación de RE a los recubrimientos, el efecto que ejercen los RE se atribuye al cambio en la atmósfera de reacción, Haciendo que el AlCl_3 sea de los compuestos con mayores presiones parciales en la atmósfera de reacción.
- Se expone la hipótesis de que en las etapas de descomposición y reducción de los precursores gaseosos pueden verse modificadas por la presencia de los cloruros de RE, siendo un posible tema de estudio en el futuro.
- La introducción de circonio, lantano y cerio al lecho activo ejerce un efecto beneficioso en la deposición, mientras que el itrio hace que se obtengan recubrimientos de peor calidad y menor espesor.

***IVd. ESTUDIO DE LOS RECUBRIMIENTOS.
COMPORTAMIENTO FRENTE A LA
OXIDACIÓN EN ATMÓSFERAS 100% VAPOR.***

IVd.1. OBJETO DEL ESTUDIO.

La investigación se centra en obtener recubrimientos basados en aluminuros de hierro que ejerzan una buena protección frente al ambiente corrosivo que se da en las turbinas de vapor supercríticas, que operan en las plantas térmicas de generación de energía. Para ello se seleccionaron cuatro sustratos sobre los cuales se estudia la posibilidad de realizar estos recubrimientos mediante la técnica CVD-FBR introduciendo diferentes RE como circonio, lantano cerio e itrio. En los capítulos anteriores se han analizado y discutido los aspectos fundamentales de la formación y características de estos recubrimientos, siendo ahora fundamental validar la protección contra la corrosión en vapor a elevadas temperaturas que ejercen estos recubrimientos basados en aluminuros de hierro.

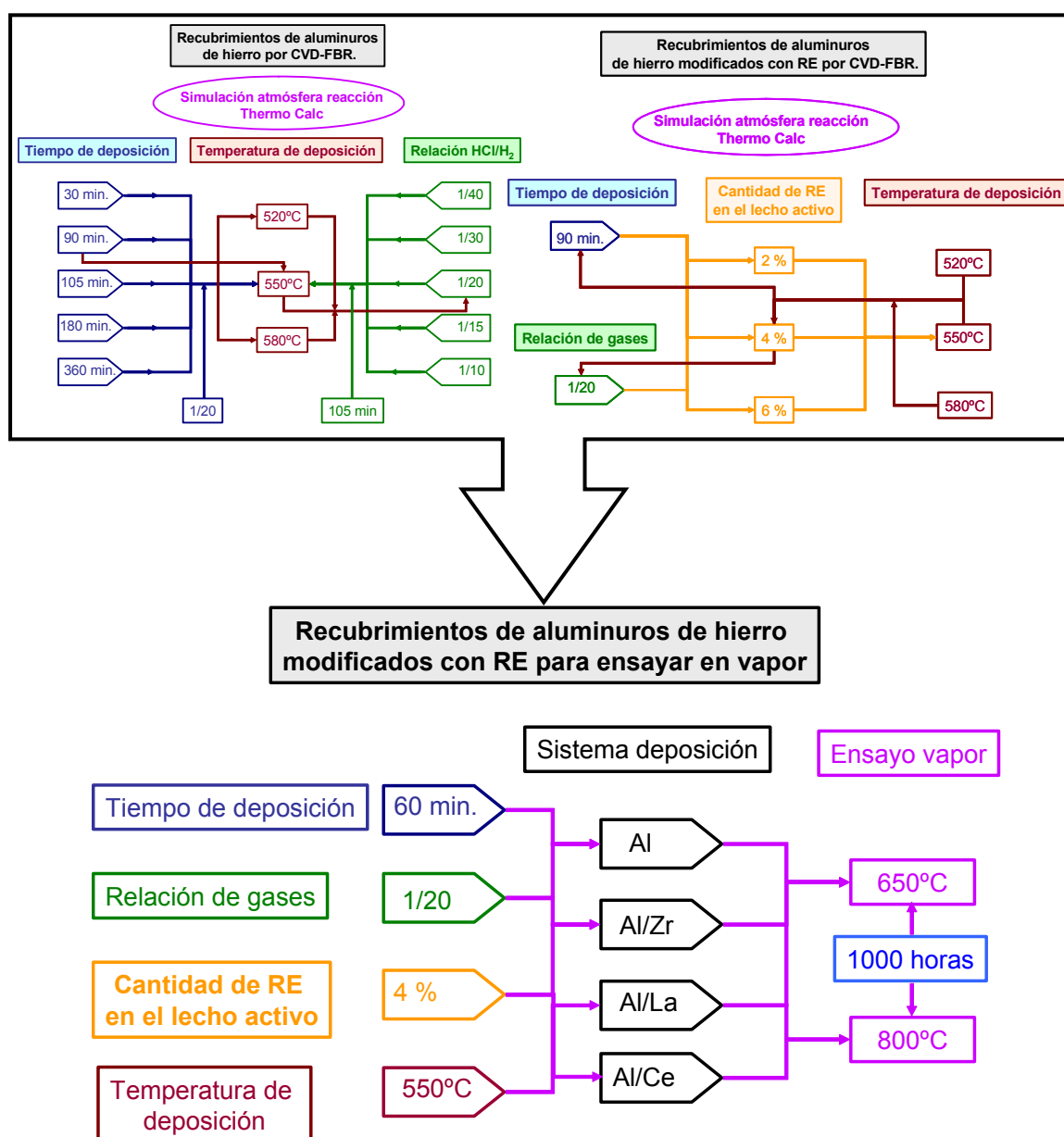
La parte final de la investigación se centra en ensayar y evaluar el comportamiento frente a la oxidación en vapor de los diferentes recubrimientos. Se han seleccionado dos condiciones de operación diferentes. La primera, simulando las condiciones de operación a la que los materiales que forman parte de las turbinas de vapor supercríticas se ven expuestos, una temperatura de 650°C y una atmósfera de 100% vapor de agua. Paralelamente se llevó a cabo la evaluación acelerada del proceso de oxidación en una atmósfera 100% vapor a una temperatura superior, 800°C.

El estudio se va a centrar en la evaluación del comportamiento en vapor de las muestras con recubrimientos basados en aluminuros de hierro, tanto modificados con los diferentes RE como sin modificar. En este análisis final, los sustratos seleccionados son, los aceros ferrítico-martensíticos P-91, P-92 y HCM12A y el acero inoxidable ferrítico AISI 430. Con el fin de evaluar mejor el efecto protector de los recubrimientos, se estudia paralelamente el comportamiento en vapor de los sustratos seleccionados.

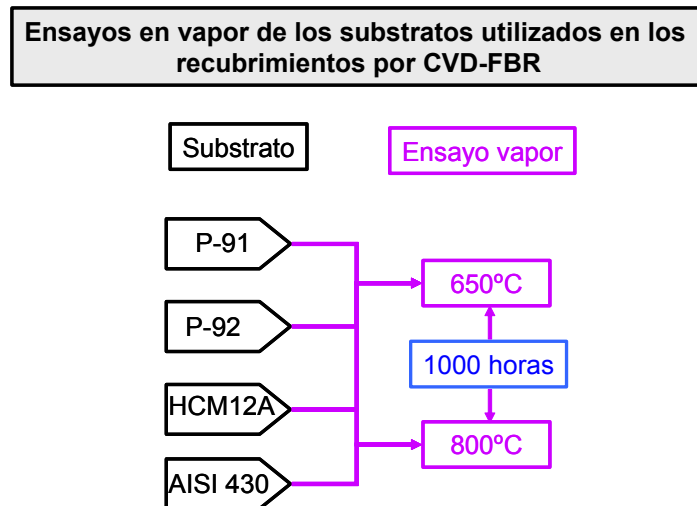
En el esquema IVd.1 se muestra el desarrollo de esta última etapa de la investigación, el ensayo de los recubrimientos obtenidos por CVD-FBR. Se incluyen también las etapas previas del estudio del proceso CVD-FBR, tanto de los

Resultados y discusión.

recubrimientos sin modificar (presentado en el apartado IVb) como los modificados con los diferentes RE (desarrollado el epígrafe apartado IVc), ya que las etapas de obtención de los recubrimientos están muy relacionadas con el comportamiento de los recubrimientos en vapor. La selección de las condiciones adecuadas de lecho fluidizado, temperatura, tiempo, relación HCl/H₂ y elemento reactivo van a permitir el obtener un recubrimiento que sea efectivo en las condiciones de operación de las turbinas supercríticas, que ha de aportar, en comparación con los substratos sin recubrir, una notable resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas en atmósferas de vapor (esquema IVd.2).



Esquema IVd.1. Desarrollo de los experimentos de oxidación en vapor de los recubrimientos obtenidos por CVD-FBR.



Esquema IVd.2. Desarrollo de los experimentos de oxidación en vapor sustratos a utilizar en el proceso CVD-FBR.

El estudio de los recubrimientos depositados sobre los sustratos P-91, P-92 y HCM12A va a permitir obtener resultados sobre el comportamiento durante la vida en servicio en condiciones de operación similares a las de los componentes de turbinas de vapor supercríticas. Por otro lado, puede ser interesante realizar el estudio de la corrosión en vapor del acero inoxidable ferrítico AISI 430, tanto recubierto como sin recubrir, para así abrir la posibilidad de poder ampliar el campo de aplicación de este tipo de aceros, desde el punto de vista de la protección contra la corrosión.

Del análisis de resultados, se va a deducir si los diferentes recubrimientos de aluminuros de hierro pueden ser adecuados para proteger a los aceros ferrítico-martensíticos operando como materiales en turbinas de vapor supercríticas. Va a ser discutido teniendo en cuenta las observaciones experimentales, la bibliografía relacionada y diferentes estudios de simulaciones termodinámicas realizadas.

Como se ha comentado, el objetivo principal de esta parte de la investigación es la validación y comprobación del efecto protector de los recubrimientos basados en aluminuros de hierro, simples y modificados con los RE circonio, lantano y cerio, frente a la oxidación a elevada temperatura en atmósferas de vapor; esta protección es debida a la formación de una capa de alúmina en la superficie del material.

Pero también resulta muy interesante el poder observar, a tiempos de oxidación razonables, los fenómenos que pueden suceder en las muestras cuando comience a agotarse el aluminio necesario para la formación de esa capa de alúmina protectora. Este es el motivo por el cual los recubrimientos a ensayar han sido obtenidos en unas condiciones específicas de temperatura y tiempo de deposición tales que permitieran obtener un recubrimiento, aunque homogéneo y con una buena continuidad recubrimiento-substrato, lo suficientemente fino como para que durante el tiempo de los ensayos de oxidación (1000 h), la cantidad de aluminio pueda no ser suficiente como para regenerar la capa de alúmina. De producirse este consumo de aluminio, se puede evaluar mejor la aplicabilidad de este tipo de recubrimientos, ya que se va a poder estudiar la evolución de fases cuando la capa protectora falle, así como el carácter más o menor protector de las nuevas fases formadas.

IVd.2.OXIDACIÓN DE LOS MATERIALES BASE. EXPOSICIÓN DE RESULTADOS.

A continuación se muestran los resultados correspondientes a la oxidación en vapor, a las temperaturas de 650°C y de 800°C, de los substratos utilizados en la investigación, los aceros P-91, P-92, HCM12A y AISI 430. El tiempo de duración del ensayo fue de 1000 horas.

IVd.2.1. OXIDACIÓN EN VAPOR A 650°C DE LOS MATERIALES BASE.

En la figura IVd.1 se muestran las curvas gravimétricas tras 1000 horas de oxidación a 650°C y en una atmósfera de 100% vapor de los cuatro substratos utilizados, los aceros P-91, P-92, HCM12A y AISI 430.

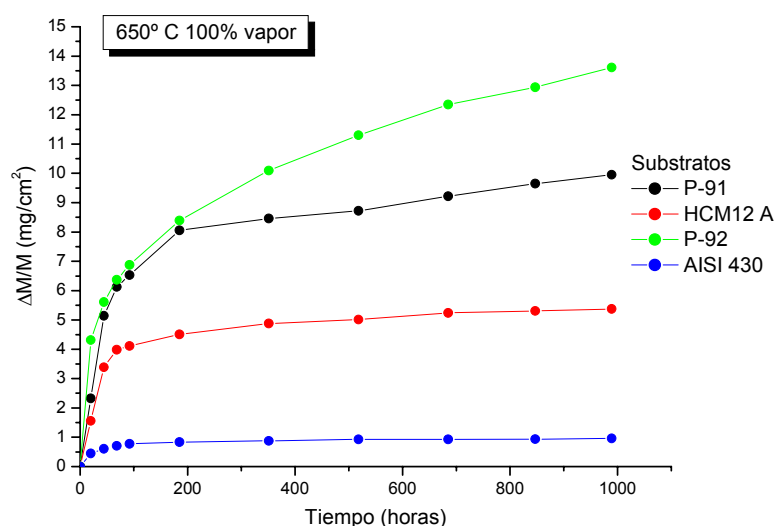


Figura IVd.1. Curvas gravimétricas de oxidación en vapor a 650°C de los materiales base.

La cinética de oxidación que presentan los cuatro materiales siguen el mismo hábito, en las 100 primeras horas se produce sobre ellos una primera oxidación mayor que en el resto del ensayo, caracterizado por una ganancia de masa superior. A partir de las 200 horas de ensayo en los materiales P-91, HCM12 A y AISI 430 la ganancia de masa permanece prácticamente constante con el tiempo de exposición, mientras que el acero P-92 sigue aumentando al transcurrir el ensayo.

De todos los materiales ensayados, el que tiene un peor comportamiento frente a la oxidación en vapor a 650°C es el acero P-92, seguido del acero P-91, siendo la ganancia de masa relativa tras 1000 horas de 13,61 y 9,95 mg/cm², respectivamente.

El acero HCM12A presenta una ganancia de masa menor tras 1000 horas de ensayo, de 5,37 mg/cm² y finalmente, el sustrato que tiene una cinética de oxidación más lenta es el acero AISI 430 siendo su ganancia de masa relativa no superior a 0,95 mg/cm² tras 1000 horas de oxidación. Esta variación en la cinética de oxidación de los materiales puede ser atribuida a las diferencias en la composición de los materiales base.

El acero que presenta una cinética de oxidación más lenta es el AISI 430, que es el más enriquecido en cromo (16,21% en peso), seguido del HCM12A, el cual presenta más cromo en su composición que los otros ferrítico-martensíticos, 12,5% en peso, frente al 9% de los sustratos P-91 y P-92.

La ganancia de masa que sufren los materiales durante el proceso de oxidación es proporcional a la cantidad de óxido que se forma sobre su superficie. En la figura IVd.2 se presentan las imágenes obtenidas mediante MO de los materiales ensayados. Las imágenes confirman los resultados de las curvas gravimétricas, ya que, el material que ha sufrido un mayor grado de oxidación, el acero P-92, tiene la capa de oxidación más gruesa, de aproximadamente 60-80 µm.

El acero P-91 tiene un espesor de capa menor, de unos 40-50 µm y posteriormente el acero HCM12A, cuyo espesor de capa no supera los 30 µm. En estos tres casos se ha generado una capa de oxidación continua y homogénea en toda la superficie de los sustratos, pero en el acero AISI 430, cuyo grado oxidación es considerablemente menor, en su superficie se distinguen dos regiones diferenciadas, una en la que la capa oxidada es muy fina y apenas se distingue del material base y otras zonas en las que han crecido nódulos, correspondientes a óxidos con un menor carácter protector.

Tanto en las capas de oxidación continuas de los aceros ferrítico-martensíticos como en los núcleos sobre el acero AISI 430 se distinguen dos subcapas, una exterior que es porosa e irregular, y otra interior, en la que se aprecia la porosidad más concentrada en la zona cercana al sustrato. La interfase entre ambas es continua y recta, correspondiéndose con la superficie del material original. Por lo

tanto se deduce que, en el proceso de oxidación, una fase ha crecido hacia el exterior y otra hacia el interior de los materiales base.

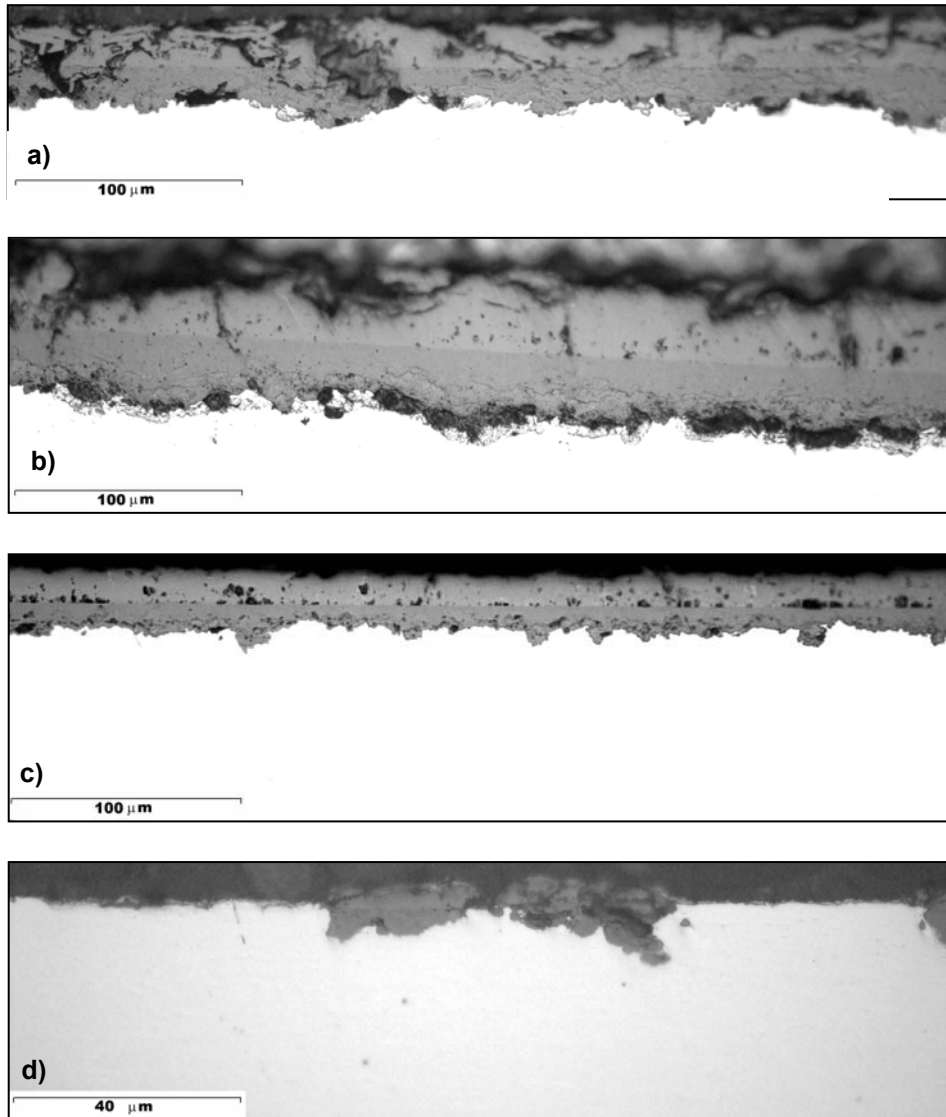


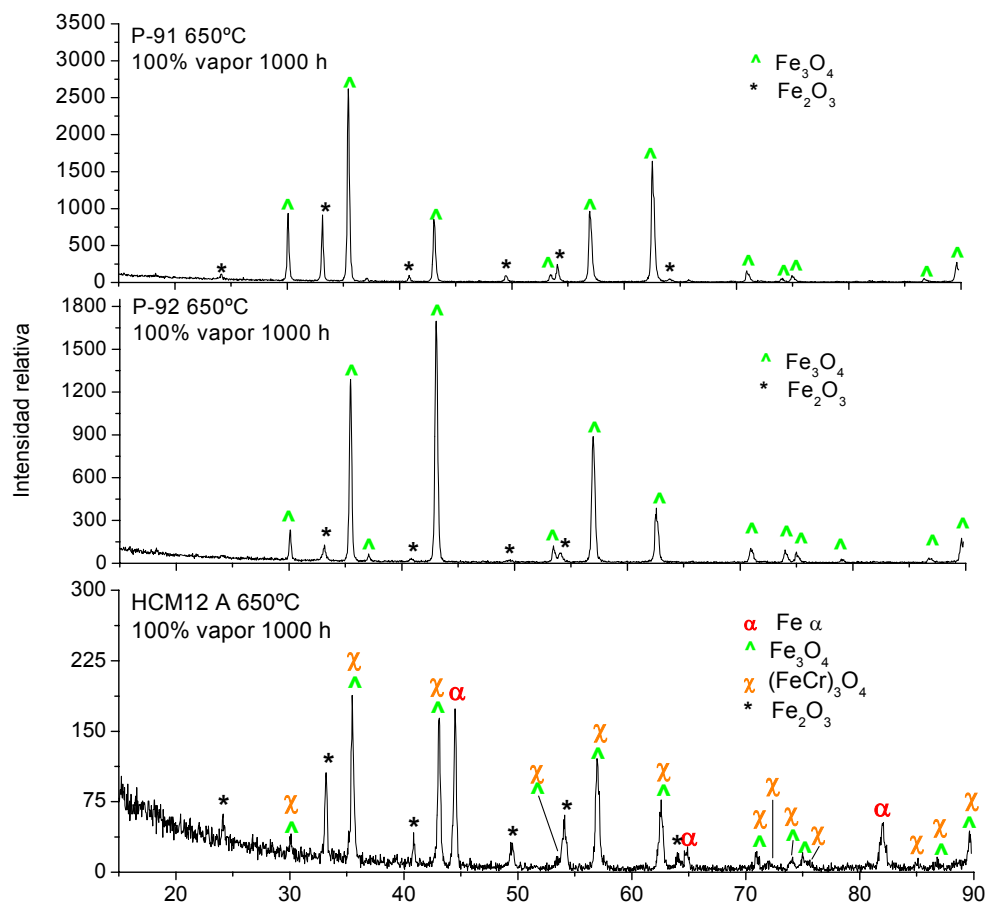
Figura IVd.2. Imágenes obtenidas por MO de los cortes transversales de los materiales base oxidados 1000 h en vapor a 650°C, a) P-91, b) P-92, c) HCM12 A y d) AISI 430.

Con objeto de determinar la composición y distribución de las fases oxidadas, se llevaron a cabo análisis de difracción de rayos X, tanto con incidencia normal como rasante, y de SEM/EDX en línea.

El estudio se va a dividir en dos partes, por un lado en el estudio del comportamiento de los aceros ferrítico-martensíticos y por otro el del inoxidable ferrítico.

IVd.2.1.1. Oxidación a 650°C de los aceros ferrítico-martensíticos.

En la figura IVd.3 se presentan los análisis de DRX realizados a los materiales tras el ensayo de corrosión en vapor a 650°C, para los aceros P-91, P-92 y HCM12 A.



Figuras IVd.3. Difractogramas de los materiales P-91, P-92 y HCM12A oxidados en vapor a 650°C durante 1000 h.

Para el análisis de los espectros, se utilizaron las fichas del *International Centre of Diffraction Data (JCPDS)* correspondientes a las fases hierro- α n° 74-39896 [288], Fe_3O_4 n° 11-0614 [329], Fe_2O_3 n° 84-0308 [330] y FeCr_2O_4 n°34-0140 [331]. Sobre los tres sustratos se han identificado fases correspondientes a los óxidos de hierro Fe_2O_3 y Fe_3O_4 . En el caso del sustrato HCM12A, se han identificado también los máximos de difracción de la espinela mixta $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$, a parte del hierro- α y los óxidos Fe_3O_4 y Fe_2O_3 .

Con objeto de conocer la distribución de fases se realizaron microanálisis EDX en líneas perpendiculares a las capas oxidadas. A continuación se presentan los resultados obtenidos para el sustrato P-91. En la figura IVd.4 se muestra la línea sobre la que se ha llevado a cabo el microanálisis que se adjunta.

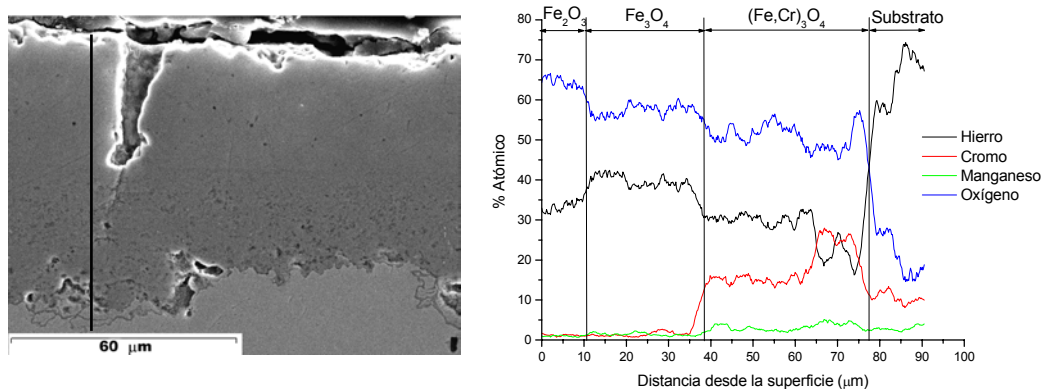


Figura IVd.4. Substrato P-91 oxidado en vapor a 650°C durante 1000 h. Imagen obtenida por SEM y análisis EDX en línea.

El análisis EDX muestra tres zonas de oxidación, las dos exteriores donde solamente existen productos de corrosión base hierro y la interior donde se ha incorporado el cromo:

- La región exterior (las primeras 10 μm aproximadamente) está compuesta por un óxido de hierro, cuya cantidad de oxígeno es mayor que en el resto de la zona de oxidación, indicativo de que el óxido de hierro formado en esa zona es el Fe_2O_3 , ya que tiene una relación oxígeno/hierro mayor que el otro compuesto identificado por DRX, Fe_3O_4 .
- La zona siguiente está compuesta por un óxido de hierro, con una cantidad de oxígeno menor. Por lo tanto, la composición de la región intermedia es la de la magnetita, Fe_3O_4 .
- Como muestra el perfil en línea, la subcapa interior está compuesta por un óxido de hierro y cromo, siendo despreciable la cantidad de manganeso detectada. Por otro lado, la concentración de oxígeno permanece más o menos constante entre la zona asignada a la magnetita y la subcapa interior. La composición de la subcapa interior se debe corresponder con un compuesto con el mismo estado de oxidación que la magnetita, como la espinela mixta $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$.

Cerca de la interfase óxido/substrato la concentración de oxígeno disminuye, pero debido simplemente a que la línea de análisis ha atravesado poros y grietas, seguido de una zona de oxidación interna, como se observa en la figura IVd.4. La subcapa inferior está compuesta por tanto por la espinela

mixta $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$. Diferentes referencias en la bibliografía corroboran la composición de la subcapa interior [214, 332], aunque algunos autores sugieran también que, esta subcapa está compuesta por mezclas de Fe_3O_4 y $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ [6, 58, 215].

- La zona de la interfase oxido/substrato no presenta ningún cambio composicional relevante con respecto a la subcapa interior. Son zonas de oxidación interna, observadas también por otros autores [58].
- No se aprecia incorporación de manganeso en las capas de oxidación, si bien pareciera que en la subcapa interior se incorpora este elemento, lo hace con el mismo hábito que el cromo, siendo indicativo de que la señal asignada al elemento manganeso (en la emisión de la línea $k\alpha_1$) sea en realidad la emisión del cromo (de la línea $k\alpha_2$).

Se realizaron los análisis sobre los otros dos sustratos ferrítico-martensíticos, P-92 y HCM12A, cuyos resultados se muestran en las figuras IVd.5 y IV.6, respectivamente.

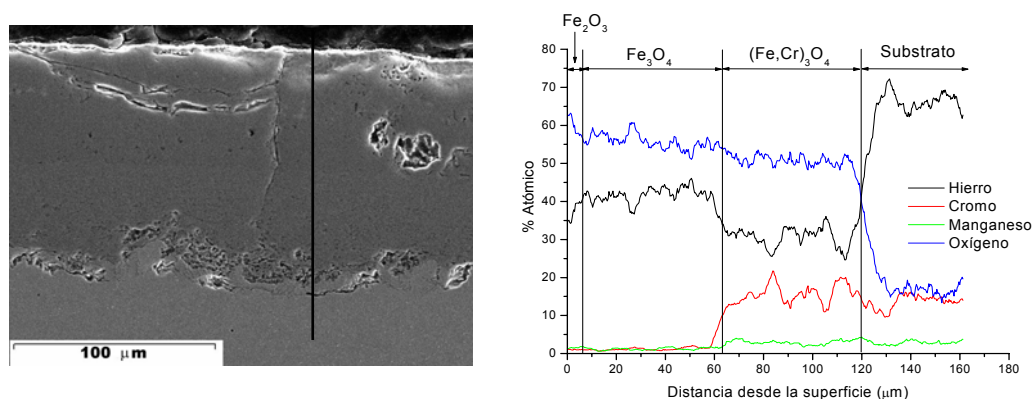


Figura IVd.5. Sustrato P-92 oxidado en vapor a 650°C durante 1000 h. Imagen obtenida por SEM y análisis EDX en línea.

En el caso del sustrato de acero P-92, la composición de la capa de oxidación es parecida a la encontrada en el acero ferrítico-martensítico P-91. La capa de oxidación se compone de una zona exterior y fina, de unos 7-10 μm , formada por hematita, seguido de una capa de magnetita más gruesa, de aproximadamente 60 μm y una interior compuesta por la espinela mixta $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$, cuyo espesor es de aproximadamente 55 μm .

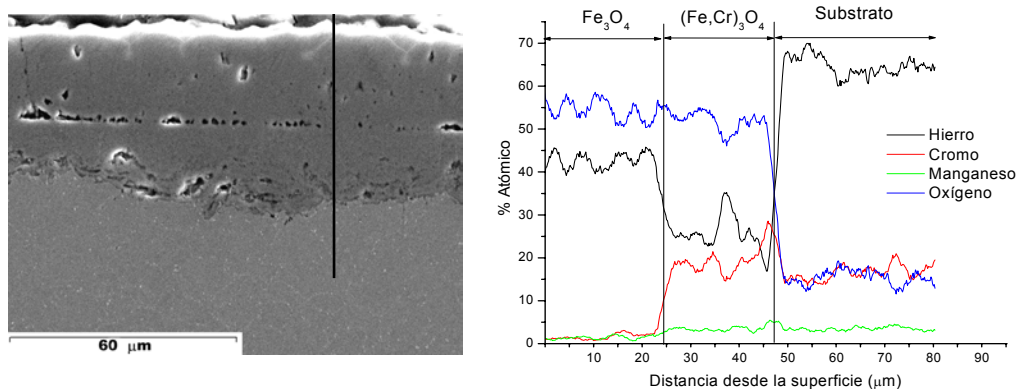


Figura IVd.6. Imagen SEM del sustrato HCM12 A oxidado en vapor a 650°C durante 1000 horas. Imagen obtenida por SEM y análisis EDX en línea.

Por el contrario, en el caso de acero HCM12A, y según muestra el análisis EDX, en la zona del análisis la capa de oxidación está formada únicamente por los óxidos Fe_3O_4 y $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$. La fase magnetita se sitúa en la región exterior, cuyo espesor es aproximadamente de 25 μm , seguida de una zona en la que ha habido incorporación de cromo, correspondiente con la fase $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$, con un espesor de unos 20-25 μm .

Hacer notar que la cantidad de cromo incorporada en la subcapa inferior en el acero HCM12A es mayor que en los sustratos P-91 y P-92, hecho que está directamente relacionado con su menor grado de oxidación, debido posiblemente a una mayor incorporación de cromo en la espinela mixta Fe/Cr hace que aumente su carácter protector.

IVd.2.1.2. Oxidación del acero AISI 430.

La ganancia de masa que experimenta el acero AISI 430 durante la exposición al vapor, es mucho menor que los aceros ferrítico-martensíticos, debido al menor grado de oxidación, que es consecuencia directa de la mayor cantidad de cromo en la aleación. Este mayor contenido en cromo se traduce en la formación de fases más protectoras que las que se forman en los aceros ferrítico-martensíticos. Para comprobarlo, se realizaron análisis de DRX. En la figura IVd.7 se presenta el espectro de difracción de rayos X realizado con incidencia de ángulo rasante.

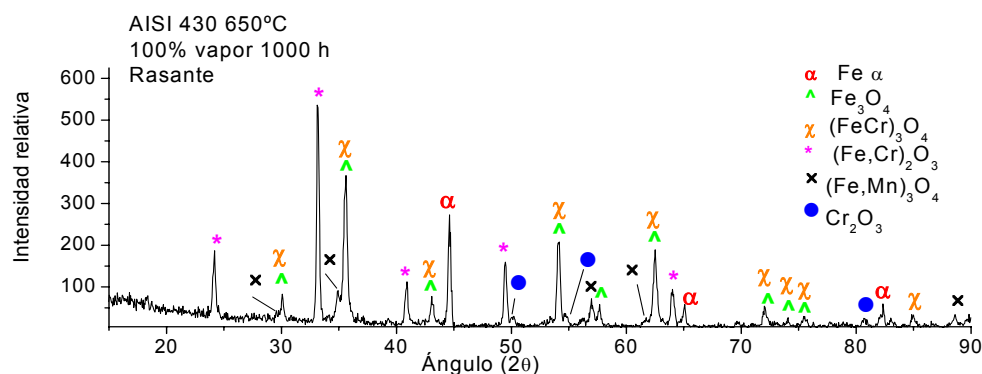


Figura IVd.7. Difractograma del material AISI 430 oxidado en vapor a 650°C durante 1000 h. Incidencia rasante.

Tras el análisis de DRX en ángulo rasante, se determinó que aparecen nuevas fases, en comparación con las que se forman sobre los sustratos ferrítico-martensíticos (utilizando las fichas del JCPDS, (Fe,Cr)₂O₃, n° 02-1357[333], Cr₂O₃ n° 84-0313 [334], FeMn₂O₄ n° 75-0035 [335] y MnFe₂O₄ n° 73-1964 [336]). Se identifican las fases magnetita y espinela mixta (Fe,Cr)₃O₄, pero también otras fases de mayor carácter protector como son el óxido mixto (Fe,Cr)₂O₃, la cromia, Cr₂O₃ y la espinela mixta Fe/Mn (Fe,Mn)₃O₄. Aparecen también las difracciones correspondientes al material base.

Mediante SEM/EDX se consigue estudiar la distribución de las fases obtenidas mediante DRX. En la figura IVd.8 se recoge, tanto la imagen como el análisis en línea realizado sobre un nódulo formado en el sustrato AISI 430. La imagen muestra que la oxidación no ha sido uniforme en toda la superficie del sustrato, distinguiéndose así dos zonas, una en la que se ha formado una fina capa en la superficie y otra, en la que han crecido nuevas fases en forma de nódulos.

Como se observa en el análisis EDX en línea de la figura IVd.8, en la parte superficial e interior del nódulo analizado existe una concentración más elevada de cromo, señalado la región en la figura IVd.8 mediante asteriscos. Esta mayor concentración de cromo es, posiblemente, indicativa de la presencia en esa región de la cromia y del óxido mixto Fe/Cr antes de que fallara la capa de protección y creciera el nódulo.

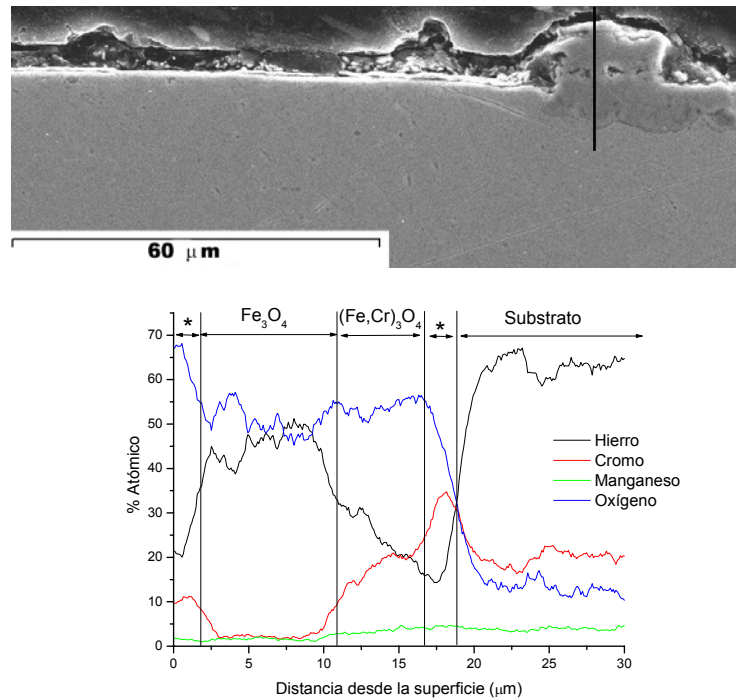


Figura IVd.8. Substrato AISI 430 oxidado en vapor a 650°C durante 1000 h. Imagen obtenida por SEM y análisis EDX en línea.

El nódulo está formado, en su región exterior por la fase magnetita, y la interior por la espinela mixta Fe/Cr. Se deduce que la distribución de las fases identificadas por DRX es por tanto la siguiente:

- Regiones en las que la capa oxidada es muy fina y apenas se distingue del material base. Están formadas por los óxidos protectores (Fe,Cr)₂O₃, Cr₂O₃ y (Fe,Mn)₃O₄.
- Zonas en las que el espesor del óxido es mayor, formando módulos sobre la superficie. La composición de estos nódulos es magnetita y espinela mixta Fe/Cr, Fe₃O₄ y (Fe,Cr)₃O₄, respectivamente.

Sobre el acero AISI 430 se crea una fina capa de cierto carácter protector, formada por (Fe,Cr)₂O₃, Cr₂O₃ y la espinela mixta (Fe,Mn)₃O₄. Esta capa no es lo suficientemente compacta como para proteger por completo al material, con lo que se forman nódulos compuestos por óxidos menos protectores, el Fe₃O₄ y la espinela mixta (Fe,Cr)₃O₄.

IVd.2.2. OXIDACIÓN EN VAPOR A 800°C DE LOS MATERIALES BASE.

Al igual que en el caso de los resultados de oxidación a 650°C, la exposición comenzará por los resultados obtenidos de la oxidación de los materiales base. La figura IVd.9 presenta las curvas gravimétricas obtenidas tras el ensayo de 1000 horas de duración.

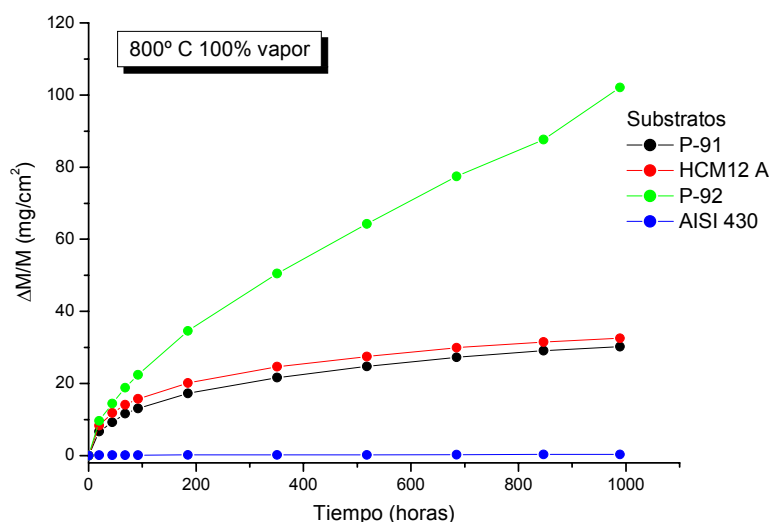


Figura IVd.9. Curvas gravimétricas de oxidación en vapor a 800°C de los sustratos P-91, P-92, HCM12A y AISI 430.

En los cuatro sustratos, la máxima ganancia de masa se produce en las primeras 100 horas de ensayo, pero el comportamiento y la el grado de oxidación que presentan es diferente:

- Los aceros P-91 y HCM12A tienen un comportamiento muy similar, siendo su ganancia de masa después de las 1000 horas de 32 y 30 mg/cm², respectivamente. Estos valores son considerablemente superiores a los registrados a 650°C, los cuales no superaban los 10 y 5 mg/cm².
- Por otro lado, el acero P-92 ha sufrido un severo proceso de corrosión, llegando a ser su ganancia de masa de más de 100 mg/cm², considerablemente superior a la de los aceros ferrítico-martensíticos P-91 y HCM12A que comparado con la oxidación a 650°C, es casi ocho veces superior.
- Por último, el acero AISI 430 se ha comportado de manera excelente, siendo su ganancia de masa inferior a 0,5 mg/cm² tras 1000 horas, siendo este valor incluso inferior al registrado a 650°C de 0,9 mg/cm². Se deduce por tanto que la capa que se forma a 800°C presenta un mayor carácter protector que la que se formaba a 650°C.

Los aceros P-91, P92 y HCM12A presentan un peor comportamiento frente a la oxidación en vapor a 800°C que a 650°C siendo la ganancia de masa mayor cuando la oxidación es a 800°C, mientras que en el acero AISI 430 sucede lo contrario, el comportamiento en vapor a 800°C es mejor que el obtenido a 650°C. A continuación se muestran los resultados de la composición de las fases, obtenido mediante difracción de rayos X y SEM/EDX.

IVd.2.2.1. Oxidación de los aceros ferrítico-martensíticos.

Los productos de oxidación de los aceros ferrítico-martensíticos presentan una distribución y morfología muy similar en los tres casos y parecida a los resultados obtenidos a 650°C, aunque el espesor sea mayor. La capa de óxido generada está dividida en dos subcapas, una que ha crecido hacia el exterior y otra hacia el sustrato. En la figura IVd.10 se presentan las imágenes de MO obtenidas.

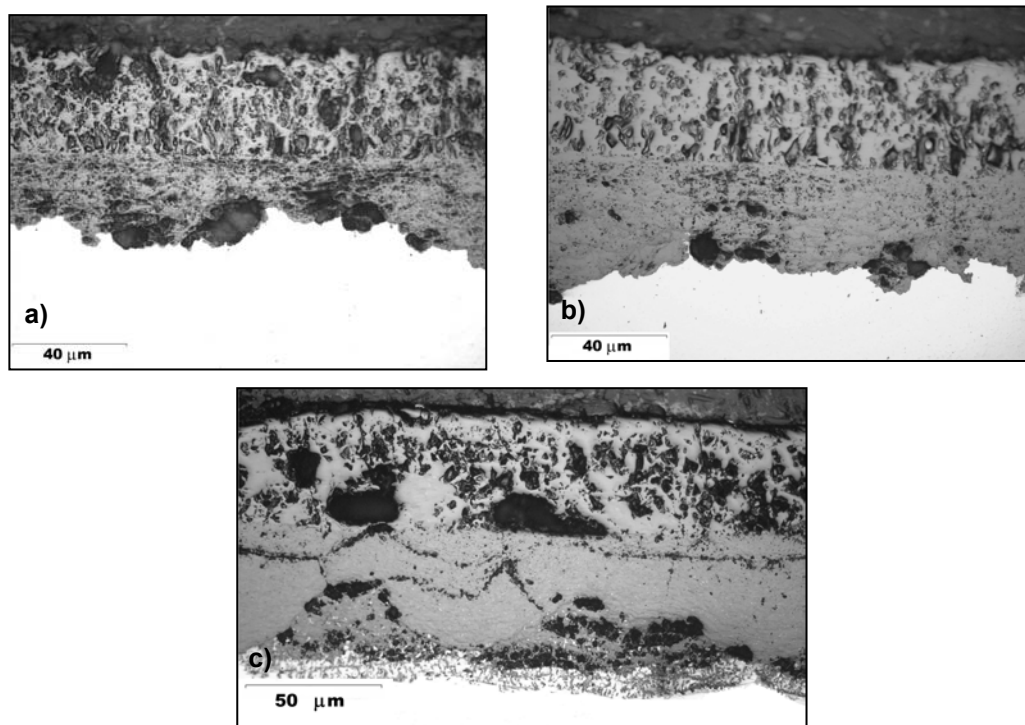


Figura IVd.10. Imágenes de MO de los materiales base oxidados 1000 h en vapor a 800°C a) P-91, b) HCM12 A y c) P-92.

Las capas de oxidación tienen gran cantidad de poros e imperfecciones, siendo más acusado en la subcapa exterior. Los espesores encontrados en cada uno de los sustratos son:

- Acero P-91, la capa de oxidación presenta un grosor de 80-100 µm, siendo la capa exterior de unas 40-50 µm y la interna entre 20-50 µm.

- El espesor de la capa crecida en el acero HCM12A es similar a la del acero P-91, de 80-100 μm espesor. En estos casos las dos capas son aproximadamente igual de gruesas, alrededor de 40-50 μm .
- En el acero P-92 se ha producido un gran proceso de oxidación, con un espesor de capa de 120-140 μm , siendo ambas subcapas de un espesor parecido.

A continuación se muestran los resultados obtenidos por difracción de rayos X. Debido al gran espesor de las capas de oxidación obtenidas, los máximos de difracción se identifican con la composición de la capa de oxidación externa. La figura IVd.11 muestra, como ejemplo, el difractograma obtenido para el sustrato HCM12A, ya que los difractogramas obtenidos de aceros P-92 y P-91 son análogos. Solamente se ha identificado la fase Fe_3O_4 , debido al gran espesor de la capa exterior.

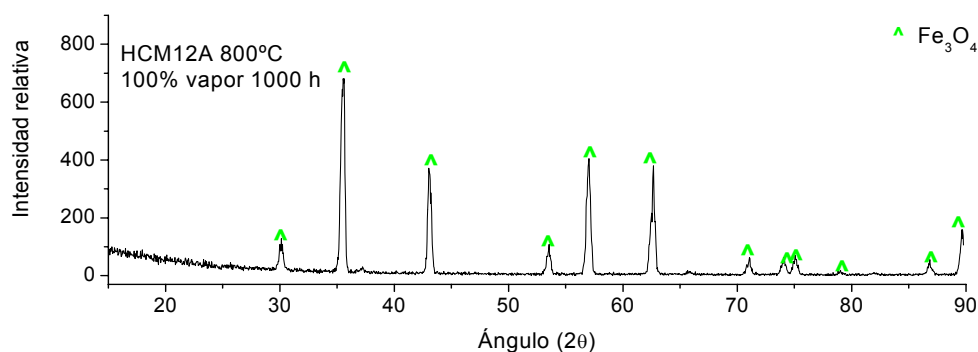


Figura IVd.11. Difractograma del material base HCM12A oxidado en vapor a 800°C durante 1000 h.

En los análisis EDX en línea se muestra cómo la composición de las capas oxidadas en los tres aceros es similar. Aunque mediante DRX la espinela mixta Fe/Cr no se haya podido determinar por EDX, si se establece como fase constituyente de la región interior. La figura IVd.12 presenta las imágenes SEM, así como los microanálisis EDX obtenidos, para los sustratos P-91, P-92 y HCM12A. En las imágenes se han presentado también las líneas por donde se han realizado los análisis EDX.

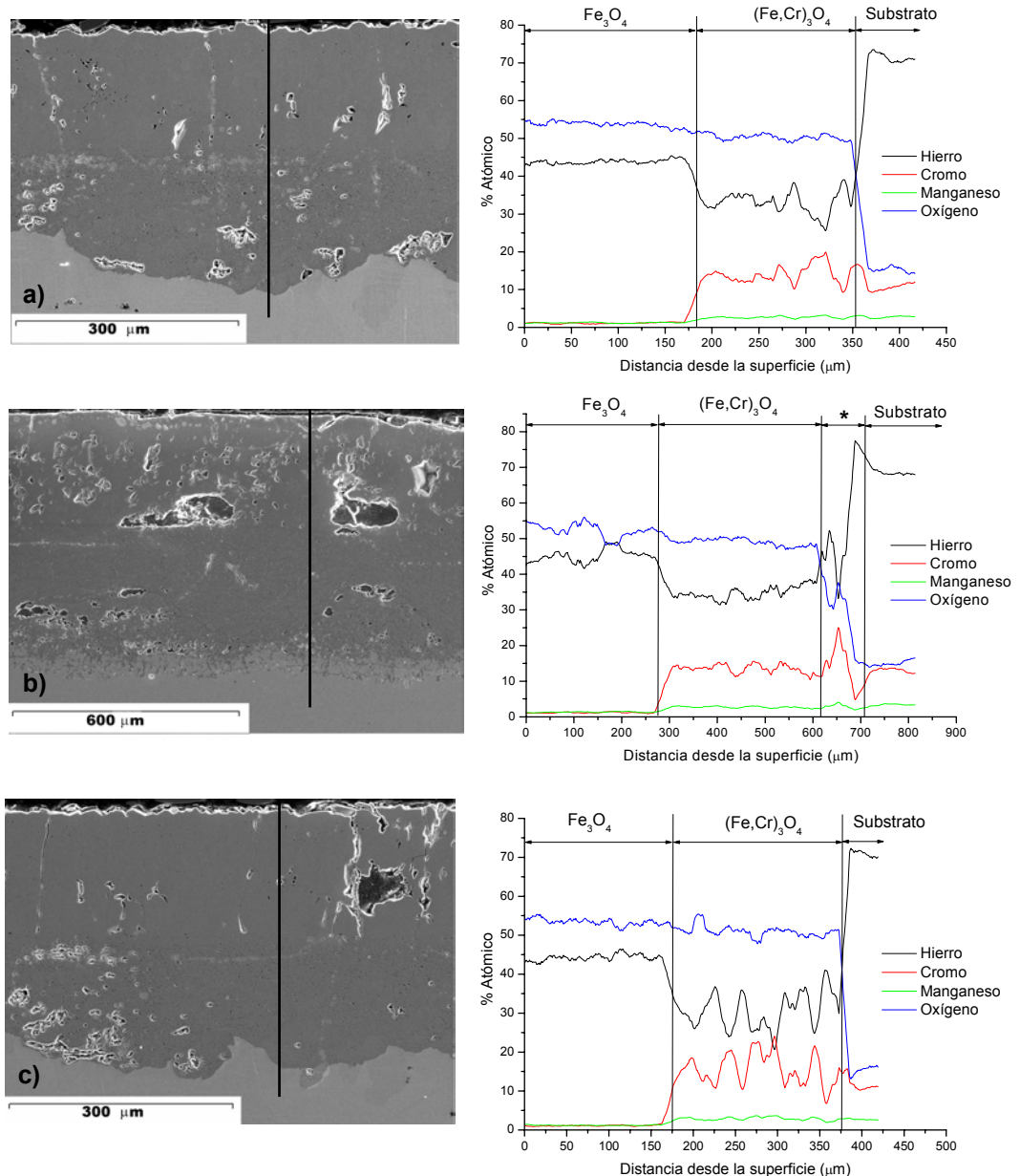


Figura IVd.12. Imágenes obtenidas por SEM y análisis EDX en línea. Substratos a) P-91, b) P-92 y c) HCM12A oxidados en vapor a 800°C durante 1000 h.

Tanto la morfología, como la composición de las zonas de oxidación, son semejantes en los tres substratos; la subcapa exterior formada por la fase magnetita y la interior por la espinela mixta Fe/Cr. En el caso del acero P-92 el espesor de las capas es prácticamente el doble que en los aceros P-91 y HCM12A, y llega a presentar oxidación interna en el sustrato, a lo largo de los límites de grano. Esta oxidación interna se ha señalado en el microanálisis en línea de la figura IV.12.b) con un asterisco y en la figura IVd.13 se presenta un detalle de este tipo de oxidación.

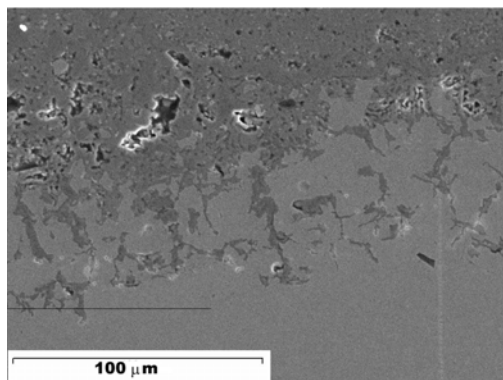


Figura IVd.13. Detalle de la zona de oxidación en límites de grano del sustrato P-92 ensayado 1000 horas a 800°C en vapor.

Se resume la distribución de las zonas oxidadas en los tres sustratos:

- Una capa externa formada por magnetita, no detectándose la hematita, que si se detectaba en los ensayos realizados a 650°C.
- La capa interior formada por la espinela mixta $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$. En este caso hay que hacer notar que, si bien la composición de esta capa es la misma en los tres sustratos, la obtenida sobre el acero HCM12A presenta mayor cantidad de cromo, tal y como queda reflejado en los análisis en línea de la figura IVd.12.
- Al igual que en los resultados de la oxidación a 650°C, la señal asignada al manganeso corresponde realmente a la emisión de la línea $k\alpha_2$ del cromo, no habiendo por tanto, incorporación significativa de manganeso en la espinela mixta.

IVd.2.2.2. Oxidación del acero inoxidable ferrítico AISI 430.

Como se ha comprobado al analizarse las curvas gravimétricas, el comportamiento del acero AISI 430 frente a la corrosión en vapor a 800°C, es mejor que a 650°C. Este hecho es debido a que las capas protectoras que se forman son compactas y continuas. Este comportamiento se relaciona con que a la temperatura de 800°C la difusión de elementos, entre ellos el cromo, es mayor que a 650°C, con lo que habrá más cantidad de átomos de cromo disponibles en la superficie del material, para poder formar una capa más protectora.

La figura IVd.14 corresponde al análisis de DRX realizado sobre el acero AISI 430 oxidado 1000 horas en vapor a 800°C, en él se han identificado la presencia de las fases Cr_2O_3 y $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ así como el material base, hierro- α .

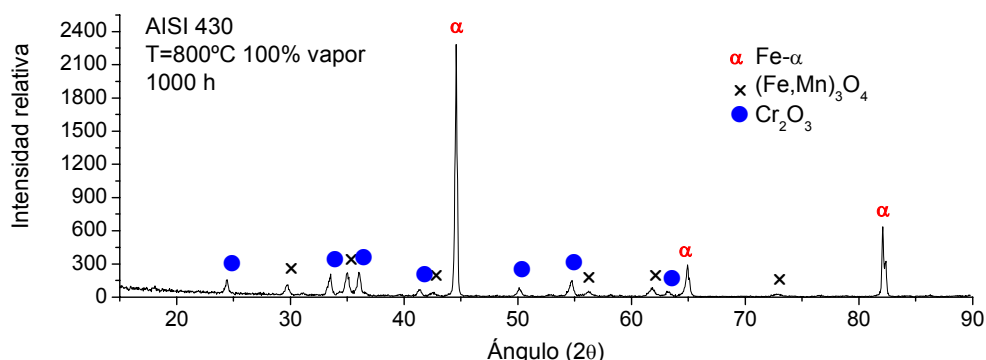


Figura IVd.14. Difractograma de AISI 430 oxidado 1000 h en vapor a 800°C.

El análisis en línea confirma los resultados obtenidos mediante DRX, pudiendo distribuir las fases identificadas. La imagen y su análisis EDX correspondiente quedan recogidos en la figura IVd.15.

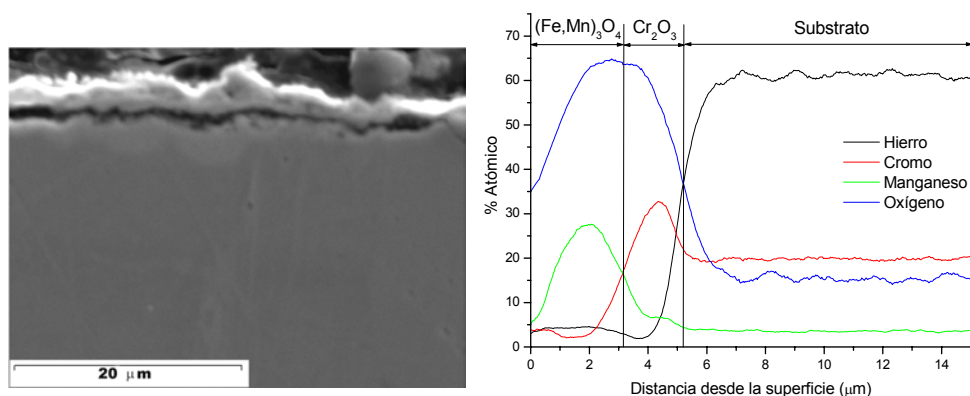


Figura IVd.15. Sustrato AISI 430 oxidado a 800°C durante 1000 horas en atmósfera 100% vapor y análisis EDX en línea.

Sobre el acero AISI 430, se obtiene una fina capa, de 5 μm de espesor, de óxidos protectores formada por dos regiones:

- La zona externa, en la existe una gran concentración de manganeso y menor de hierro, correspondiente a la fase $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$, con una proporción de manganeso muy elevada.
- Debajo se esta capa se sitúa otra, en la que la concentración de cromo es elevada, será la correspondiente a la cromia determinada por DRX.

A 800°C se ha creado la capa protectora continua y uniforme, no como sucedía a 650°C, donde aparecían zonas de fallo. A 800°C los procesos de difusión del cromo se ven más favorecidos que a 650°C [7], pudiendo alcanzarse en la superficie de la muestra la concentración necesaria de cromo como para que se cree una capa continua de Cr_2O_3 , más protectora que el óxido mixto $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ que se formaba a 650°C.

IVd.3. OXIDACIÓN EN VAPOR DE LOS MATERIALES BASE.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

IVd.3.1. OXIDACIÓN EN VAPOR A 650°C.

Las curvas gravimétricas expuestas en los resultados experimentales indican la ganancia de masa relativa en función del tiempo de oxidación, que viene asociada a la formación de óxidos en la superficie de los materiales base; cuanto mayor sea el incremento de masa, mayor es el grado de oxidación, y por lo tanto, la degradación del material es más importante.

Como ya se comentó en el apartado de introducción teórica, existen tres tipos generales de comportamiento frente a la oxidación, que se corresponden con leyes cinéticas lineales, parabólicas o logarítmicas, según el tipo de óxido que se forme. También existen otros tipos de curvas gravimétricas, por ejemplo, en el que existe desprendimiento de óxidos o formación de productos volátiles. En los procesos de oxidación en vapor de los materiales base los productos de corrosión que se forman tienen cierto carácter protector, ya que la ganancia de masa que experimentan las muestras va haciéndose menor a medida que aumenta el tiempo de oxidación, sobre todo en los substratos HCM12A y AISI 430. Laverde y otros, en el estudio de oxidación en vapor de diferentes aceros ferrítico-martensíticos obtienen leyes cinéticas de oxidación parabólicas [214] .

En el caso de la oxidación en vapor de los substratos, aunque el hábito que presentan las curvas gravimétricas obtenidas experimentalmente es de tipo parabólico, los datos experimentales se ajustan mejor a una función de tipo exponencial asociada, expresada por la ecuación IVd.1,

$$y = y_o + A_1 \left(1 - e^{\frac{-x}{t_1}} \right) + A_2 \left(1 - e^{\frac{-x}{t_2}} \right) \quad \text{Eq. IVd.1}$$

Donde y_o , A_1 , t_1 , A_2 y t_2 son constantes, la variable independiente, x , es el tiempo de oxidación, en horas, e y es la ganancia de masa relativa, medido en mg/cm².

En la figura IVd.16 se presentan las curvas de ajuste junto con los resultados experimentales obtenidos, en las que se observa una buena correlación entre ambas.

El ajuste de los datos experimentales a una función, abre la posibilidad de predecir la ganancia de masa a tiempos más largos que los del ensayo y de esta manera, conociendo el grado máximo de oxidación que se pueda admitir para la correcta operación del componente donde esté incorporado el material, determinar la vida en servicio operando en estas condiciones agresivas.

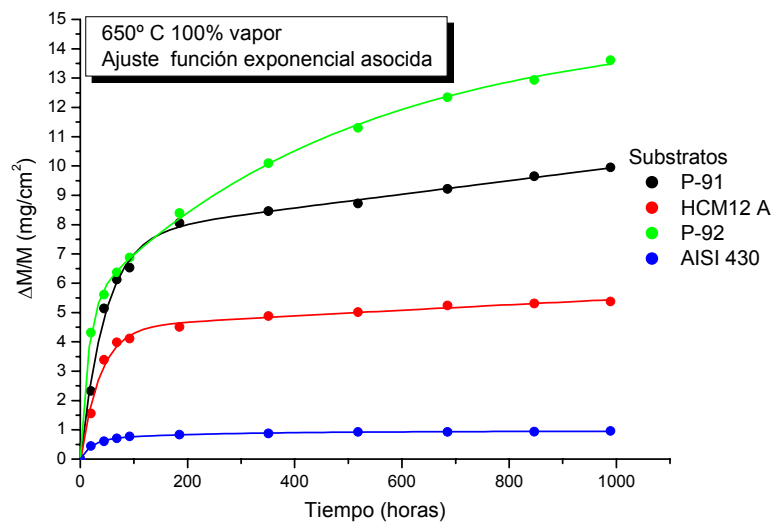


Figura IVd.16. Ajuste a una función exponencial asociada de los datos experimentales de oxidación a 650°C de los substratos.

A continuación se presentan las funciones obtenidas para cada uno de los substratos. Las ecuaciones IVd.2, IVd.3, IVd.4 y IVd.5 se corresponden con los ajustes para los valores obtenidos en la oxidación de los substratos P-91, P-92, HCM12A y AISI 430, respectivamente.

- P-91
$$y = -0,104 + 70,451 \left(1 - e^{\frac{-x}{29665,09}} \right) + 7,728 \left(1 - e^{\frac{-x}{45,734}} \right) \quad \text{Eq. IVd.2}$$

- HCM12A
$$y = -0,095 + 6,069 \left(1 - e^{\frac{-x}{5772,47}} \right) + 4,576 \left(1 - e^{\frac{-x}{36,341}} \right) \quad \text{Eq. IVd.3}$$

- P-92
$$y = 0,011 + 9,528 \left(1 - e^{\frac{-x}{497,191}} \right) + 5,237 \left(1 - e^{\frac{-x}{15,046}} \right) \quad \text{Eq. IVd.4}$$

- AISI 430
$$y = 0,0038 + 0,281 \left(1 - e^{\frac{-x}{219,234}} \right) + 0,663 \left(1 - e^{\frac{-x}{21,427}} \right) \quad \text{Eq. IVd.5}$$

IVd.3.1. 1.Comportamiento de los aceros ferrítico-martensíticos.

IVd.3.1. 1.1. Composición y formación de la capa de oxidación.

Como se ha comentado en el apartado de exposición de resultados, en la oxidación en vapor de los tres aceros ferrítico-martensíticos se obtienen los mismos productos de oxidación, pero el grado de oxidación es diferente. La figura IVd.17 recuerda, a modo de esquema el resultado del proceso de oxidación sobre los sustratos.

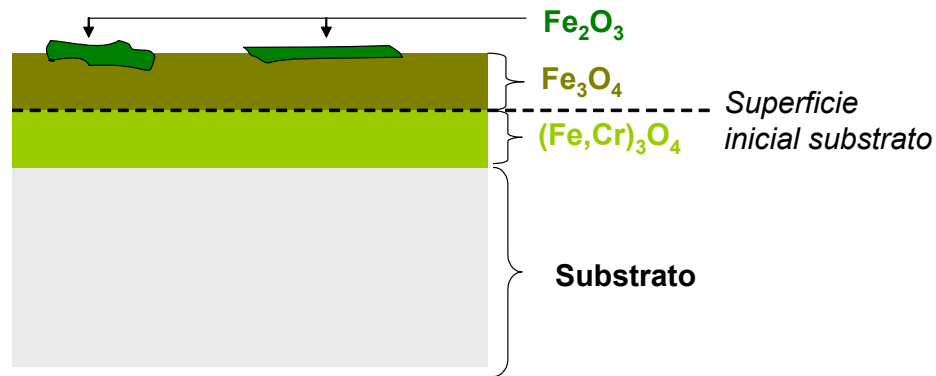


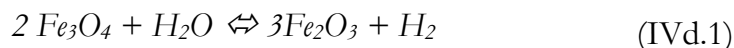
Figura IVd.17. Distribución de fases tras la oxidación en vapor a 650°C de los sustratos ferríticos martensíticos.

Como se ha comentado durante la exposición de los resultados experimentales, en la capa de oxidación se distinguen dos regiones, una externa y otra interna.

Capa externa. La capa externa está formada principalmente por la fase magnetita, Fe_3O_4 , aunque también existen zonas en la interfase en contacto con la atmósfera de vapor en la que se forma la fase con un mayor grado de oxidación, la hematita, Fe_2O_3 . Esta capa crece hacia el exterior.

- Las zonas donde se forma la hematita son las que están en contacto con la atmósfera de vapor, posiblemente sin ser una capa continua, ya que en los análisis EDX realizados a las muestras, en algunos de ellos sí se encontraba la región correspondiente a la hematina y en otros no. La formación de la hematina de manera discontinua puede venir asociada a que la etapa controlante de la formación de esta fase no es el transporte de cationes o aniones a lo largo del óxido como sucede en la formación de la magnetita, sino la cinética de las reacciones sólido-gas en la interfase óxido/atmósfera de vapor [215].

Por otro lado, Laverde y colaboradores postulan que la formación de la hematita proviene de un proceso de reoxidación de la magnetita de la capa externa, según la reacción [214]:



La formación de la hematina en la región exterior y en contacto con la atmósfera agresiva es más favorable en la oxidación en aire que en vapor. En la oxidación en aire de los aceros ferrítico-martensíticos, la fase mayoritaria que se forma es la hematita, junto con una capa interior de espinela $(\text{Fe,Cr,Mn})_3\text{O}_4$, las cuales hacen que el comportamiento a la oxidación en aire sea aceptable [58]. Al introducir vapor en la atmósfera, aún no siendo en grandes proporciones, no más del 7%, en la capa de oxidación externa se ha formado también la magnetita [58], y si el porcentaje de vapor aumenta, en torno al 50% sucede que la cantidad de hematita que se forma es mínima siendo la magnetita el óxido de hierro más abundante [215], al igual que cuando la humedad es del 70% [214].

En los ensayos de oxidación realizados la cantidad de vapor es de 100%, por lo tanto, es normal que la formación de la hematita sobre el P-91, P92 y HCM12A no sea como una capa continua y uniforme, sino en determinadas regiones de la superficie, tal y como ha quedado demostrado en los análisis sobre el acero HCM12A, en que la línea de análisis EDX no se detectaba la hematita.

- La subcapa superior esta formada mayoritariamente por magnetita. Esta capa es porosa y no compacta, pudiéndose concentrar los poros en la interfase entre las dos subcapas (como en el caso del substrato HCM12A, figura IVd.2.c. La porosidad puede venir asociada a la condensación de vacantes catiónicas [7, 58], si se asume que el crecimiento de la capa de óxido se produce a través del movimiento de cationes hierro [215]. Ehlers y colaboradores sugieren también que los poros pueden estar asociados a la formación de hidróxidos de hierro volátiles del tipo $\text{Fe}(\text{OH})_2$, al poder penetrar el vapor de agua hasta la fase magnetita y allí reaccionar ambos,

vapor y magnetita [58]. Finalmente, Laverde y colaboradores afirman que los poros generados en la magnetita son el resultado de la reacción de reoxidación de la magnetita a hematita, debido al hidrógeno formado como subproducto de la reacción [214], según la reacción IVd.1.

Capa interna. Esta capa también presenta cierta porosidad, aunque en menor medida que la superior. Según los resultados experimentales, éstos llevan a la conclusión de que la capa de oxidación interna la forma la espinela $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$; autores como Chen [332] y Laverde [214] también afirman que la capa interna está formada por este tipo de espinela, aunque también otros autores sugieren que está compuesta por la magnetita junto con la espinela mixta Fe/Cr [6, 58, 215]. La espinela mixta Fe/Cr tiene cierto carácter protector y según la bibliografía, su formación puede estar asociada a dos fenómenos diferentes:

- Ennis y colaboradores afirman que, en atmósferas de vapor ($\text{Ar}+50\%\text{H}_2\text{O}$) en el proceso de oxidación de los aceros ferrítico-martensíticos se crea una capa de óxido formada por diferentes óxidos, siendo los más cercanos al sustrato una mezcla de wustita y cromita, FeO y Cr_2O_3 . Se sugiere que la espinela mixta se forma por reacción entre la wustita y la cromita, con lo cual en el transcurso del proceso de oxidación, la capa de $\text{FeO}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ va desapareciendo por la formación del $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ [6]. Según esta suposición, la capa $\text{FeO}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ va desapareciendo durante el proceso de oxidación, puede ser debido a este motivo que, en la presente investigación no se han identificado las fases FeO y Cr_2O_3 en la interfase subcapa interior/material base, ya que es probable que haya reaccionado para formar la espinela mixta, según el mecanismo de formación de la espinela propuesto por Ennis y colaboradores.
- Zuek y colaboradores también estudian el comportamiento de aceros ferrítico-martensíticos en atmósferas $\text{Ar}/50\%\text{H}_2\text{O}$, pero la formación de fases en la subcapa inferior la explican de manera diferente:
 - Por un lado, la oxidación selectiva del cromo para formar la espinela mixta Fe/Cr en la interfase óxido/sustrato hace que se produzca un empobrecimiento de cromo en las zonas aledañas del sustrato, con lo que la siguiente fase en formarse ha de estar libre de cromo,

formándose la magnetita. Este proceso se produce secuencialmente, formándose así la capa formada por zonas de magnetita y espinela mixta [215].

- Por otro lado, debido a la baja difusión del cromo en la matriz del material base, la espinela mixta puede formarse también por la oxidación del cromo que forma parte de los carburos de cromo dispersos a lo largo de la matriz de los aceros ferrítico-martensíticos. Por lo tanto, la espinela mixta se forma en las zonas donde se encuentren los carburos de cromo, y como consecuencia de esta oxidación, en las zonas circundantes aparecen poros debido a la retirada de hierro de la matriz para formar la espinela Fe/Cr [215].

Como complemento al estudio de las capas que se forman en el proceso de oxidación en atmósfera 100% vapor se realizó, mediante el programa Thermo Calc, un estudio en el que se intentan obtener las fases más estables en el equilibrio. En la figura IVd.18 se presenta el resultado de la simulación de un acero 10% Cr al variar la temperatura de oxidación en atmósfera 100% vapor.

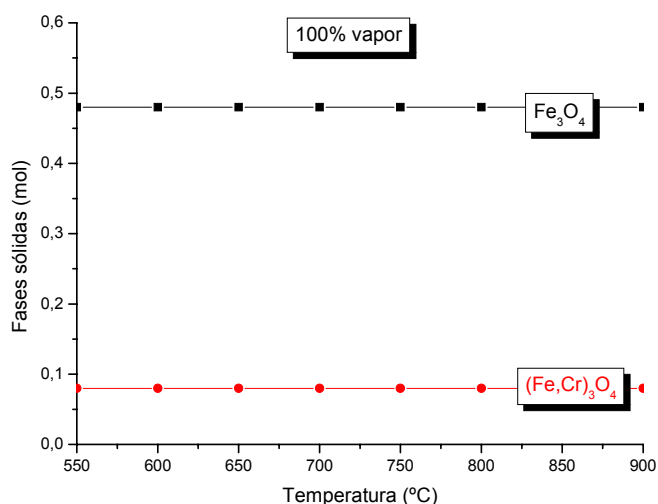


Figura IVd.18. Fases sólidas en equilibrio en la oxidación en vapor de un acero tipo Fe/10Cr.

Las fases más estables y en equilibrio con la atmósfera de 100% vapor son dos de las mismas encontradas experimentalmente a la temperatura de 650°C, la magnetita y la espinela mixta Fe/Cr. Según el diagrama, la fase hematita no es termodinámicamente estable en las condiciones de 100% de vapor. Como ya se ha comentado, esta fase es el producto de oxidación mayoritario en la oxidación en aire

de los aceros ferrítico-martensíticos aunque también se forme en vapor. Al introducir vapor, el óxido predominante es la magnetita, aumentando su proporción al hacerlo la cantidad de vapor introducido. Los resultados experimentales son confirmados por tanto por los de la simulación termodinámica, en la que las únicas fases sólidas estables son las espinelas Fe_3O_4 y $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$.

IVd.3.1.1.2. Diferencia en el comportamiento de los aceros P-91, P-92 y HCM12A.

Se ha discutido la composición y formación de los productos de oxidación que se obtienen al oxidar en vapor a la temperatura de 650°C, los aceros ferrítico-martensíticos, concluyendo que, tanto las fases que se forman, como su distribución, es similar en los tres aceros estudiados, P-91, P-92 y HCM12A siendo la principal diferencia su diferente grado de oxidación, el espesor de las capas.

- El acero que presenta un mejor comportamiento es el HCM12A, cuya cantidad de cromo es mayor, un 12,5% en peso. Esta mayor concentración en cromo se traduce también en la cantidad de cromo que se incorpora a la espinela mixta Fe/Cr. Según mostraba el análisis EDX en línea realizado al sustrato HCM12A oxidado 1000 horas a 650°C, figura IVd.6, la cantidad de cromo en la subcapa interior es, como promedio, de aproximadamente del 20% atómico, mientras que, en la misma subcapa producida en los aceros P-91 y P-92, la cantidad de cromo es inferior, alrededor del 15% atómico, figuras IVd.5 y IVd.6, respectivamente. Esta mayor cantidad de cromo le confiere a la subcapa inferior un mayor carácter protector, lo que justifica que el grado de oxidación en el acero HCM12A sea menor que en los aceros P-91 y P-92.
- El contenido en cromo de los aceros P-91 y P-92 es muy similar, pero no así su comportamiento frente a la oxidación en vapor. El grado de oxidación del P-91 es menor que en el P-92, siendo también diferente el hábito de sus curvas gravimétricas, figura IVd.1. Hasta las 200 horas de tiempo de oxidación, la ganancia de masa relativa en ambos aceros es muy parecida, pero a partir de ese tiempo de exposición, el crecimiento de la capa de óxidos en el P-91 es mucho más lenta que en el P-92, denotando un cierto carácter protector en las capas obtenidas en el P-91. Esta diferencia en el

comportamiento, posiblemente se deba a la diferencia en los elementos de aleación minoritarios, como vanadio, wolframio o níquel, que tienen una influencia negativa en el comportamiento en vapor en este tipo de aleaciones aunque se adicionados al acero P-92 ya que aumentan la resistencia a la fluencia en caliente [337].

IVd.3.1.2. Comportamiento del acero inoxidable ferrítico AISI 430.

El acero inoxidable AISI 430 presenta un grado de oxidación en vapor considerablemente menor al de los aceros ferrítico-martensíticos, debido al mayor contenido en cromo, que permite que se forme en la superficie una capa de óxido mixto, $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$, además de la cromia (Cr_2O_3) y espinela la mixta Fe/Mn ($(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$). Se forman también, en zonas aisladas de la superficie, óxidos menos protectores como Fe_3O_4 y $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$. Según Ennis y colaboradores el comportamiento de los aceros con una cantidad de cromo mayor del 12,5% presentan una excelente resistencia a la oxidación en vapor, formándose capas protectoras de $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 , o espinelas del tipo $(\text{Cr,Fe,Mn})_3\text{O}_4$ con una capa exterior de Fe_2O_3 [6, 7].

En realidad, a la temperatura de 650°C , la capa protectora presenta fallos, como ha quedado comprobado en el análisis de los resultados, por la formación de nódulos compuestos principalmente por magnetita y espinela mixta Fe/Cr. En la figura IVd.18 se presenta un esquema del resultado de la oxidación del acero AISI 430.

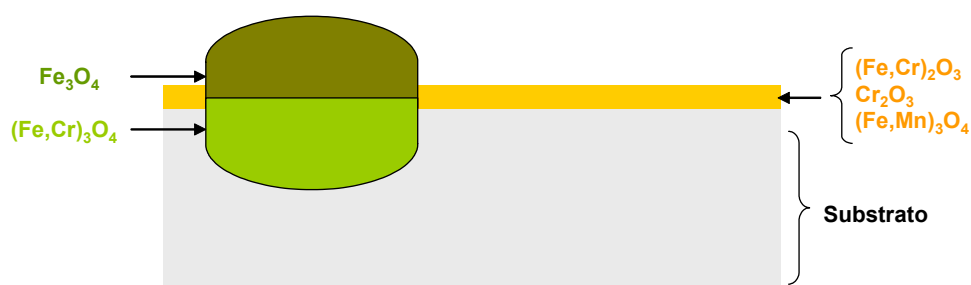


Figura IVd.18. Distribución de fases tras la oxidación en vapor durante 1000 h a 650°C del acero AISI 430.

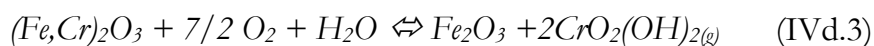
El fallo de la capa protectora compuesta por $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 y $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$, se relaciona principalmente con el contenido de cromo en la zona inmediatamente inferior a esta capa protectora, ya que es necesario para poder regenerarla. Si este

contenido en cromo disminuye, no se regenera la película de protección y pueden nuclear y crecer óxidos ricos en hierro, lo que produce la rotura de la capa. Este fallo puede estar debido a diferentes factores:

- El primero de ellos está asociado a la formación de compuestos de cromo volátiles, que se forman por la reacción de la cromia y el óxido mixto con el vapor [56, 60, 62, 63, 338]. Los compuestos de cromo volátiles que se pueden formar son el $\text{Cr}_2\text{OH}_{(g)}$, $\text{CrO}_{3(g)}$ y $\text{CrO}_2(\text{OH})_{2(g)}$. De ellos, y según cálculos teóricos, el compuesto más estable es el oxihidróxido de cromo $\text{CrO}_2(\text{OH})_{2(g)}$; otros compuestos como el $\text{CrO}_{3(g)}$ reacciona con mucha facilidad con el vapor de agua para formar el oxihidróxido de cromo. La reacción de formación del oxihidróxido de cromo a partir de la cromia será del tipo:



Por otro lado, el óxido mixto $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ también sufre la descomposición por formación de compuestos volátiles y hematita [338], posiblemente según una reacción del tipo:



- Otro motivo de la pérdida de protección de la película puede estar asociado a la disminución de la cantidad de cromo por debajo de la necesaria para el equilibrio $\text{Cr}/(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ y $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$. A 650°C , la difusión del cromo es demasiado baja como para que la cantidad de cromo en la parte inferior de la capa sea lo suficiente como para mantener la integridad de la capa [7]. A temperaturas mayores la difusión es mayor, con lo que la cantidad de cromo posiblemente será suficiente como para mantener la capa de protección aún existiendo el proceso de evaporación del cromo.
- Finalmente, el fallo de la capa protectora puede tener un componente mecánico cuando la superficie es expuesta al ambiente oxidante pudiendo producirse agrietamiento o descamación de la película [7, 63].

Al fallar la capa se forman nódulos de similar composición a la encontrada en los aceros ferrítico-martensíticos, formados principalmente por la magnetita y la espinela mixta Fe/Cr.

IVd.3.2. OXIDACIÓN EN VAPOR A 800°C DE LOS MATERIALES BASE.

Como se ha comprobado en la exposición de resultados, el comportamiento de los aceros ferrítico-martensíticos a la temperatura de 800°C, implica un aumento en la cinética de oxidación con respecto al proceso a 650°C, ya que tanto la ganancia de masa, como el espesor de las capas de óxido generadas, son mayores. Por el contrario, el acero AISI 430 exhibe una ganancia de masa menor sin encontrar fallos en la superficie, indicativo de que la capa formada a 800°C es lo suficientemente protectora.

Se ha realizado un ajuste matemático de las curvas gravimétricas obtenidas experimentalmente, con el único objetivo de predecir la ganancia de masa a tiempos de oxidación mayores. Al igual que en los resultados obtenidos a 650°C, la función exponencial asociada es la que mejor ajusta los datos experimentales, en la figura IVd.19 se muestran las curvas obtenidas para los cuatro substratos.

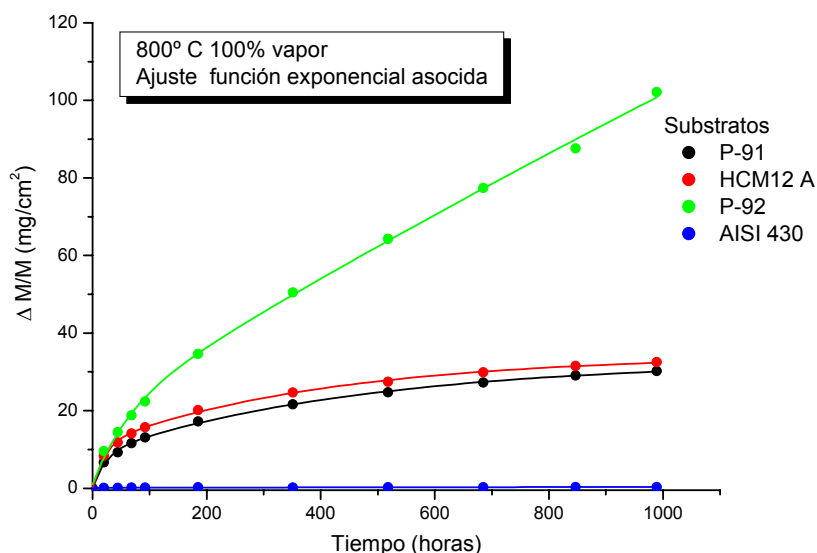


Figura IVd.19. Ajuste a una función exponencial asociada de los datos experimentales de la oxidación a 800°C de los substratos.

Las ecuaciones correspondientes para cada uno de los substratos son las siguientes:

- P-91 $y = 0,103 + 24,061 \left(1 - e^{\frac{-x}{469,635}} \right) + 8,840 \left(1 - e^{\frac{-x}{23,067}} \right)$ Eq. IVd.6
- P-92 $y = 1,007 + 500,421 \left(1 - e^{\frac{-x}{5568,502}} \right) + 18,344 \left(1 - e^{\frac{-x}{62,006}} \right)$ Eq. IVd.7
- HCM12A $y = 0,072 + 23,219 \left(1 - e^{\frac{-x}{407,091}} \right) + 11,084 \left(1 - e^{\frac{-x}{20,707}} \right)$ Eq. IVd.8
- AISI 430 $y = 0,001 + 0,638 \left(1 - e^{\frac{-x}{3292,517}} \right) + 0,149 \left(1 - e^{\frac{-x}{21,874}} \right)$ Eq. IVd.9

Si bien los puntos se ajustan mejor a ecuaciones del tipo exponencial asociada, en los substratos P-91, HCM12A y AISI 430, el hábito de las curvas se asemeja a curvas de tipo parabólico, sobre todo la del AISI 430, en las que la ganancia de masa relativa se reduce con el transcurso del proceso de oxidación, y es indicativo de que el óxido que se forma es protector. Sin embargo, en el substrato P-92, la ganancia de masa casi es lineal a tiempos de oxidación superiores a las 200 horas de ensayo, indicativo de que la capa de oxidación que se crea sobre el acero P-92 no ejerce apenas protección.

Las diferencias más importantes que se producen al aumentar la temperatura del ensayo de oxidación en vapor implican el cambio en la cinética de oxidación, viéndose aumentada en el caso de los aceros ferrítico-martensíticos y disminuida en el inoxidable ferrítico. Se van a estudiar ambos comportamientos en apartados separados.

IVd.3.2.1.Comportamiento de los aceros ferrítico-martensíticos a 800°C y su diferencia con la oxidación en vapor a 650°C.

La figura IVd.20 muestra la comparación entre la ganancia de masa de los substratos tras 1000 horas de oxidación en vapor a 650°C y 800°C. La relación encontrada entre la ganancia de masa está relacionada también con los espesores de las capas de óxido obtenidas.

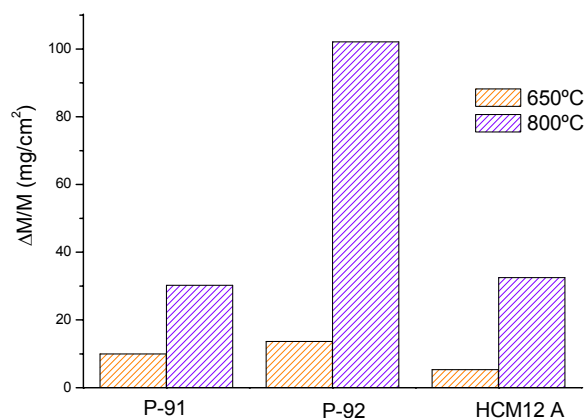


Figura IVd.20. Comparación de la ganancia de masa de los aceros ferrítico-martensíticos tras 1000 h de oxidación en vapor a 650 y 800°C.

En este tipo de aceros se produce un gran incremento en la ganancia de masa, al aumentar la temperatura de oxidación 150°C, siendo ésta, entre tres y siete veces superior a 800°C que a 650°C. El que la variación de masa no sea en todos los sustratos la misma es debido a las diferencias composicionales de cada uno de ellos, las cuales son responsables de que el proceso de oxidación a 800°C se vea más o menos acelerado, bien por la diferencia en procesos de difusión o por la mayor reactividad de la superficie del sustrato con la atmósfera de vapor.

En la figura IVd.21 se presenta un esquema de la composición de fases encontradas en la oxidación en vapor a 800°C de los aceros ferrítico-martensíticos, donde el grado de oxidación es considerablemente mayor que los mismos sustratos ensayados a 650°C.

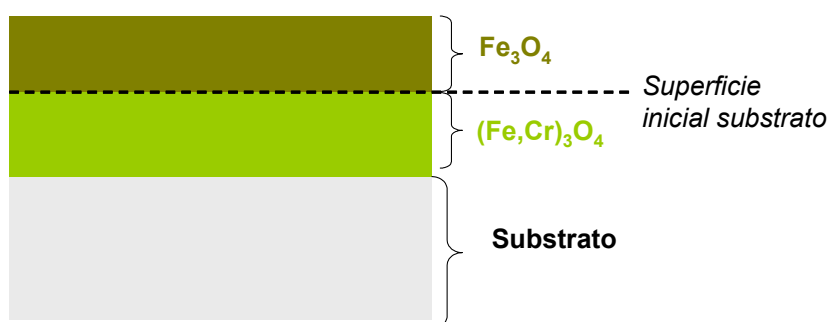


Figura IVd.21. Distribución de fases tras la oxidación en vapor a 800°C de los sustratos ferrítico-martensíticos.

En comparación con las fases y la morfología encontradas a 650°C, la principal diferencia que se observa es que no aparece la fase Fe_2O_3 en la parte más externa de las capas de oxidación a 800°C, así como el aumento de la porosidad:

- La fase hematita aparece bien en procesos de oxidación cortos o bien cuando el grado de oxidación no es muy elevado [6, 59]. Ya a la temperatura de 650°C la hematita existente ni siquiera llegaba a cubrir por completo la superficie, y a 800°C se ha visto que el grado de oxidación es varias veces superior a 650°C, por lo que es lógico que no se encuentre la hematita en la oxidación en vapor a 800°C.
- Las capas obtenidas a 800°C presentan más porosidad que las de 650°C. Este hecho es debido a que, el número de vacantes catiónicas que pueden agruparse y formar poros aumenta.

Otro motivo asociado a la mayor porosidad de las capas obtenidas en la oxidación a 800°C, puede venir asociado a una mayor cantidad de hidróxidos de hierro que se pueden formar y a que al aumentar la temperatura del vapor, puede reaccionar más que a 650°C con las capas de magnetita, según la reacción IVd.1, como proponían Elers y colaboradores [58]. Según muestra el estudio realizado con el programa Thermo Calc, en una simulación en la que se ha introducido un acero tipo Fe/10 Cr y una atmósfera de 100% vapor, las fases gaseosas que se generan aumentan al hacerlo la temperatura (figura IVd.22), incluido el hidróxido de hierro, posiblemente generado por reacción de la magnetita con el vapor [58] .

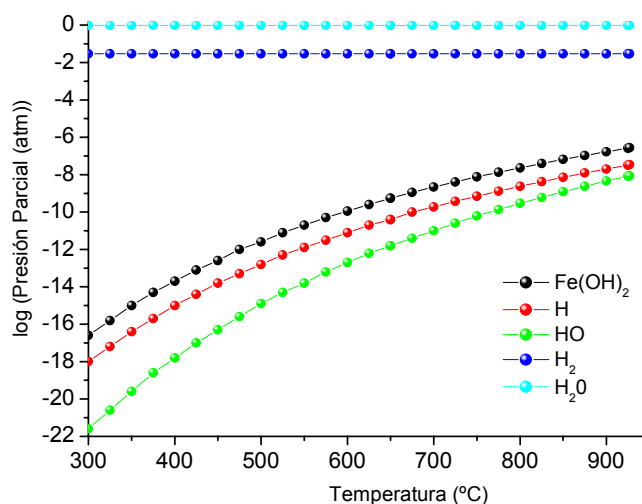


Figura IVd.22. Fases gaseosas generadas en el sistema acero Fe/10Cr y una atmósfera 100% vapor.

Según el gráfico de la figura IVd.22, la presión parcial del compuesto $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a 650°C es $9,33 \cdot 10^{-10}$ atmósferas mientras que a 800°C aumenta

dos órdenes de magnitud, hasta valores de $2,45 \cdot 10^{-8}$ atmósferas. Este incremento de la cantidad de hidróxido de hierro ha de implicar más reactividad entre el vapor y la capa de magnetita, aumentando así el número de poros.

- La subcapa inferior está formada, al igual que en el caso de la oxidación a 650°C, por la espinela mixta Fe/Cr. Los mecanismos de formación de la espinela mixta se produce de igual manera que a 650°C, pero aumentando la cinética de reacción, por eso las capas son de mayor espesor. Al igual que la subcapa superior, presenta más poros.

IVd.3.2.2. Comportamiento del acero inoxidable ferrítico AISI 430 y su diferencia con la oxidación en vapor a 650°C.

Experimentalmente se ha comprobado que el comportamiento frente a la oxidación en vapor del acero inoxidable ferrítico AISI 430 a 800°C es mejor que a 650°C. La ganancia de masa que experimenta el substrato tras 1000 horas de oxidación es tres veces inferior a 800°C. La disminución de la ganancia de masa implica un menor grado de oxidación, que viene asociado a que la capa que se forma sobre la superficie del substrato es más protectora a 800°C que a 650°C.

Según mostraban los resultados experimentales, a la temperatura de 800°C no se apreciaban zonas de fallo en la superficie, siendo la composición únicamente correspondiente a una película de cromia y de espinela mixta Fe/Mn. En la figura IVd.23 se muestra un esquema de la distribución de estas fases, siguiendo los resultados obtenidos mediante la técnica EDX.

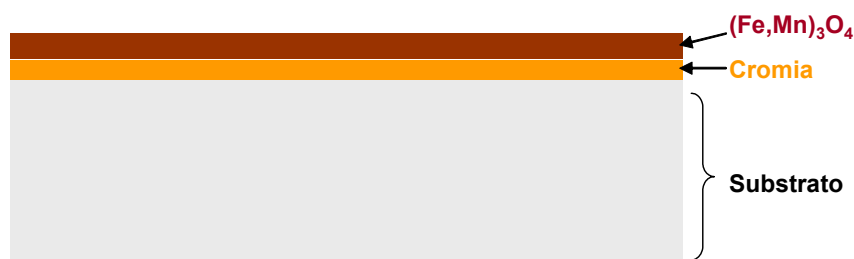


Figura IVd.23. Distribución de fases tras la oxidación en vapor a 800°C del acero AISI 430.

El carácter protector de la capa lo confiere principalmente la cromia, si bien la espinela mixta tiene cierto carácter protector, de lo contrario la ganancia de masa hubiese sido mayor.

La razón fundamental por la que a 800°C este acero se comporta mejor que a 650°C radica en que la cantidad de cromo en la zona del sustrato inmediatamente inferior a la capa de cromia es suficiente como para asegurar la regeneración de la capa según se vaya degradando, bien por descomposición y formación de hidróxidos de cromo, o bien mediante degradación mecánica y descascarillado. Recordar que, en atmósferas de vapor, la cromia es inestable y reacciona con el vapor formando compuestos volátiles, fundamentalmente el oxihidróxido de cromo. Si la regeneración de la capa de cromia es mayor que su desaparición por formación de compuestos volátiles o descascarillado, se mantiene la integridad estructural de la capa de protección; este mantenimiento estructural asegura así que no se van a producir zonas de fallo, ni la formación de óxidos de hierro menos protectores.

La temperatura juega por tanto un papel fundamental en el comportamiento del acero AISI 430 en vapor. Al incrementarse la temperatura del ensayo desde 650°C hasta los 800°C, la difusión del cromo y manganeso hacia la superficie del sustrato se eleva considerablemente. En la tabla IVd.I se muestran, a modo de ejemplo, los valores encontrados, haciendo uso de la base de datos MOBB2 del paquete informático DICTRA, de la difusividad, o coeficiente de difusión, medido en m^2/s , tanto del cromo como del manganeso para una aleación tipo Fe/10Cr/0.5Mn habiendo introducido tanto el cromo como el manganeso como elementos sustitucionales en la red cristalina del hierro- α .

Tabla IVd.I. Valores de difusividades a 650 y 800°C del Cr y Mn para una aleación tipo Fe/10Cr/0,5Mn.

| <i>Elemento</i> | <i>$D_{650^{\circ}C} (m^2/s)$</i> | <i>$D_{800^{\circ}C} (m^2/s)$</i> |
|------------------|--|--|
| Cromo | 7,432 10 ⁻¹⁷ | 3,016 10 ⁻¹⁵ |
| Manganeso | 1,212 10 ⁻¹⁶ | 4,076 10 ⁻¹⁵ |

Las difusividades, tanto del cromo como del manganeso se ven fuertemente incrementadas. Un aumento de 150°C hace que la difusividad del cromo aumente más de cuarenta veces, y la del manganeso más de treinta. Al los coeficientes de

difusión mayores a 800°C, tanto el cromo como el manganeso difunden con más rapidez hacia la superficie de sustrato, incrementándose por tanto la cantidad relativa de estos elementos en la parte exterior del material, y como consecuencia de ello se producen los siguientes fenómenos:

- En el proceso de oxidación a 800°C, la cantidad de cromo es mayor en la superficie que en la oxidación a 650°C, y por eso, a 800°C se forma la fase Cr_2O_3 , más protectora que el óxido mixto $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ que se obtenía mayoritariamente a 650°C. El coeficiente de difusión de cromo aumenta al hacerlo la temperatura, pero en el caso del cromo a temperaturas bajas esta difusión es lenta, mientras que a temperaturas superiores a aproximadamente 650°C el coeficiente de difusión aumenta mucho más al hacerlo la temperatura.
- Al ser la difusividad del cromo mayor a 800°C que a 650°C, la cantidad de cromo cerca de la película de cromia que se forma en la superficie es lo suficientemente elevada como para regenerarla según se vaya degradando, bien por volatilización de hidróxidos de cromo o por degradación mecánica. Sin embargo, a la temperatura de 650°C la cantidad de cromo en la zona inferior al óxido protector $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ no era suficiente para regenerarlo a medida que sufría la degradación, ya que se encontraron varias zonas de nódulos compuestos por fases oxidadas de hierro como la magnetita y la espinela mixta Fe/Cr.
- Al verse incrementada la difusividad del manganeso, a la temperatura de 800°C la cantidad de espinela mixta Fe/Mn que se obtiene es mucho mayor que a 650°C, obteniéndose una capa continua en la parte exterior de material, en contacto con la atmósfera de vapor.

IVd.4. OXIDACIÓN EN VAPOR A 650°C DE LOS MATERIALES RECUBIERTOS. EXPOSICIÓN DE RESULTADOS.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la oxidación en vapor a 650°C de los diferentes sustratos aluminizados, los no modificados y los modificados con los RE circonio, lantano y cerio. Debido a la gran cantidad de resultados, estos se van a agrupar en función del sustrato sobre los cuales se depositaron los diferentes recubrimientos.

IVd.4.1. COMPORTAMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS SOBRE EL ACERO P-91.

Para llevar a cabo la validación de los recubrimientos obtenidos sobre el sustrato P-91, se ensayaron las muestras en vapor a la temperatura de 650°C hasta 1000 horas. En la figura IVd.23 se presentan las curvas gravimétricas más representativas de cada uno de los sistemas de deposición utilizados, aunque se han ensayado varias muestras de cada tipo de recubrimiento.

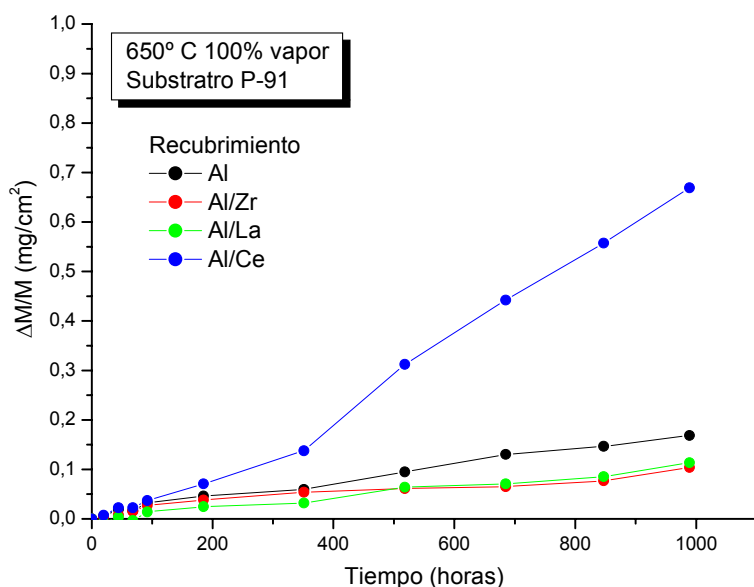


Figura IVd.23. Curvas gravimétricas de oxidación en vapor a 650°C de los recubrimientos sobre el acero P-91.

La tendencia general, es que los recubrimientos parecen haber protegido al sustrato de la oxidación en vapor, ya que la ganancia de masa es muy escasa. La variación relativa de masa y el hábito de las curvas, es indicativo del buen o mal comportamiento de los recubrimientos. De este modo se puede concluir que:

- En comparación con el sustrato sin recubrir, la ganancia de masa, y por lo tanto el grado de oxidación es mucho menor. En las muestras que han tenido un buen comportamiento, el incremento de peso relativo tras 1000 horas de ensayo ha sido alrededor de veinte veces menor.
- La mayoría de las muestras introducidas se comportan de una manera aceptable tras 1000 horas de ensayo en vapor, siendo la ganancia de masa baja, no superior a 0,10 mg/cm².
- Por otro lado, hay muestras que han fallado a tiempos mucho más cortos, en la figura IVd.23 se ha mostrado como ejemplo una del sistema Al/Ce, la cual ha fallado, tras 200 horas de ensayo, siendo la ganancia de masa final de 0,70mg/cm², valor, aunque bajo comparado con el sustrato sin recubrir, considerablemente mayor al del resto de los recubrimientos que no presentan fallo.

Con el objetivo de conocer la evolución de las fases tras las 1000 horas de ensayo se realizaron análisis de DRX con incidencia normal y rasante, al igual que perfiles EDX en línea en los cortes transversales realizados a diferentes muestras.

Primeramente se presentan los resultados correspondientes a las muestras cuya ganancia de masa relativa no ha sido superior a 0,10 mg/cm² a lo largo del ensayo de oxidación. La figura IVd.24 recoge el difractograma obtenido por DRX con incidencia de ángulo rasante sobre una muestra del sistema de deposición aluminio.

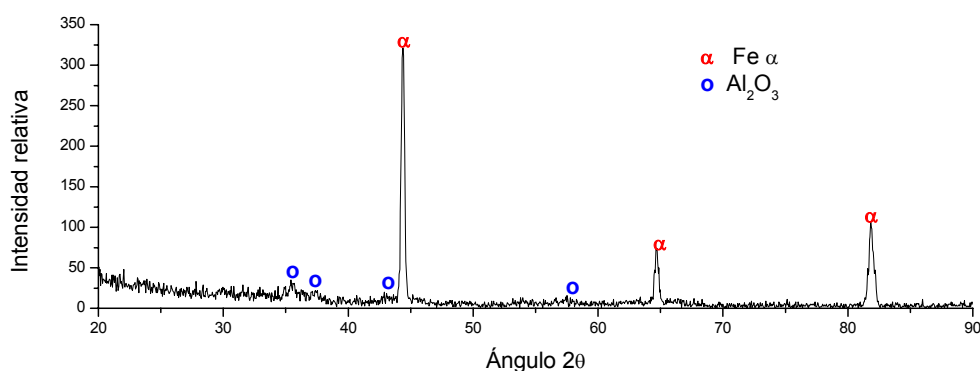


Figura IVd.24. Difractograma con incidencia de ángulo rasante de la muestra Al/P-91 oxidada en vapor a 650°C durante 1000 h.

En el difractograma se asignan máximos de difracción a la fase ferrita del material base y también se identifica la fase alúmina- α (utilizando la ficha de JCPDS α -

Al_2O_3 n° 46-1212 [339]) que va a ser la fase responsable de la protección frente a la oxidación en vapor.

En la figura IVd.25 se presenta la imagen correspondiente al corte transversal de la muestra, como el perfil EDX en línea (dibujando también la línea de análisis en la imagen).

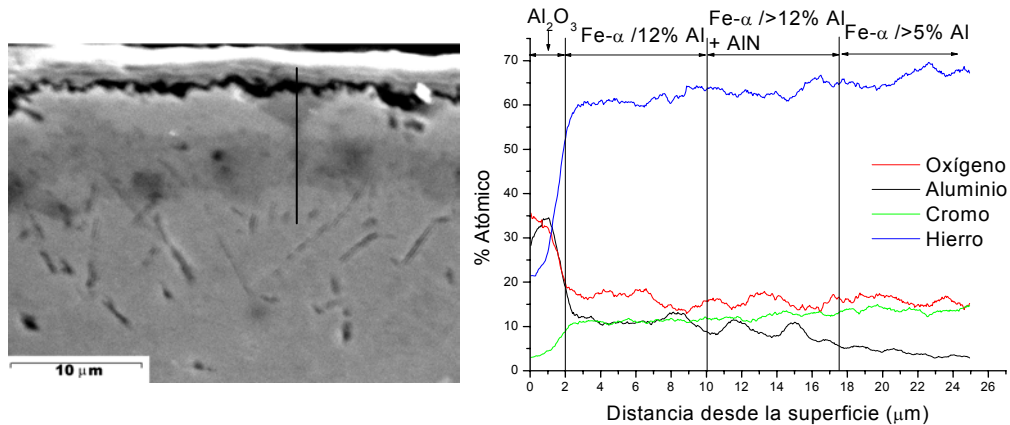


Figura IVd.25. Corte transversal obtenido por SEM y perfil EDX en línea de la muestra Al/P91 oxidada en vapor a 650 °C y 1000 horas.

En el corte transversal se distingue una primera capa fina y continua que se corresponde con la alúmina protectora, como se puede ver en el análisis EDX en línea, donde la concentración de aluminio y oxígeno en la zona exterior de la muestra es mayor.

Por otro lado, en la zona del material inferior a la alúmina, la concentración del aluminio es aproximadamente del 12%, disminuyendo paulatinamente a partir de una profundidad de unos 10 μm . La fase inicial de la que se componía el recubrimiento $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$ ha desaparecido, consumiéndose el aluminio, por un lado, en la formación de la capa de alúmina y por otro a través de procesos de difusión hacia el substrato. De esta manera, en el perfil EDX se observa que la cantidad de aluminio en las primeras 8 μm del material base es del 12% aproximadamente, zona que queda delimitada con la aparición de unos precipitados aciculares enriquecidos en aluminio, observándose en el perfil EDX pequeñas crestas en la concentración de aluminio que se corresponden con el paso de la línea de análisis sobre estos precipitados. Estos precipitados ricos en aluminio se han determinado como nitruros de aluminio por otros autores [95, 340, 341]. Esta zona de concentración de

nitruros de aluminio, AlN, tiene un espesor aproximado de $12\mu\text{m}$, tras la cual el material base apenas contiene aluminio en su composición, menos del 5% atómico.

Se analizaron también las muestras que habían presentado un peor comportamiento frente al vapor a 650°C . En la figura IVd.26 se muestra una zona de fallo en la muestra del sistema Al/Ce sobre P-91, cuya curva gravimétrica advierte de un fallo en la protección, ya que, a partir de las 200 horas de ensayo la ganancia de masa relativa es considerablemente superior al resto de las muestras ensayadas.

En la imagen IVd.26 se observa el fallo de la capa de alúmina, con formación de un nódulo de un espesor mayor de $70\mu\text{m}$ crecido tanto hacia el interior como al exterior de la superficie. La morfología es similar a las capas obtenidas en la oxidación en vapor del sustrato P-91, presentando porosidad y grietas. No obstante, la parte de la superficie donde la capa de alúmina es continua y uniforme es la mayoritaria.

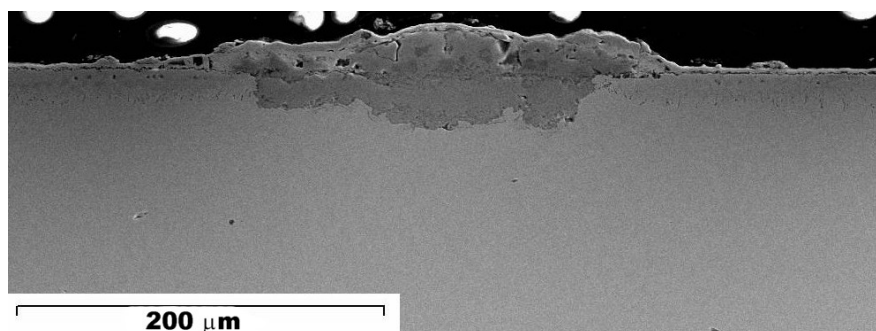


Figura IVd.26. Imagen de SEM mostrando el fallo de la muestra Al/Ce P-91 oxidada en vapor a 650°C y 1000 h.

Los análisis de DRX revelan la formación de nuevos óxidos, los constituyentes de los nódulos encontrados. En la figura IVd.27 se presenta el difractograma con incidencia rasante realizado a esta muestra del sistema Al/Ce en el acero P-91.

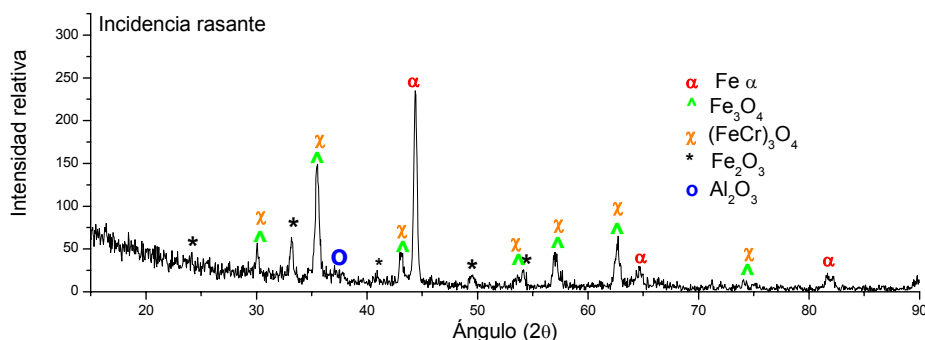


Figura IVd.27. Difractograma de la muestra Al/Ce P-91 oxidada en vapor a 650°C durante 1000 h.

En el difractograma se resuelven los máximos de difracción correspondientes a la fase del sustrato, hierro- α así como a las fases α -Al₂O₃, Fe₃O₄, (Fe,Cr)₃O₄ y Fe₂O₃. En el difractograma de incidencia rasante las difracciones de la alúmina- α quedan ligeramente enmascaradas por reflexiones más intensas, pero aún así se sigue identificando este compuesto.

Los resultados obtenidos tras el análisis EDX en línea del nódulo de fallo, que se presenta en la figura IVd.28, permiten distribuir las fases en él.

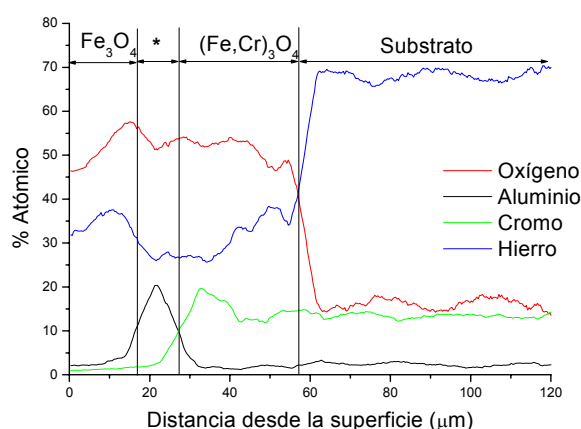


Figura IVd.28. Perfil EDX en línea sobre el nódulo de fallo en la muestra Al/Ce P-91.

En el análisis EDX en línea se distingue perfectamente la diferente naturaleza del nódulo en la zona exterior y en la interior.

- La separación entre ambas subcapas queda delimitada por una zona que presenta un enriquecimiento en aluminio, en la figura IVb.28 señalada mediante un asterisco. Esa zona es la alúmina- α , que ha fallado permitiendo el paso de oxígeno hacia el interior del material base y del hierro hacia el exterior. El fallo de la capa de alúmina es debido al agotamiento del aluminio en la fase hierro- α , ya que como se observa en el perfil, la cantidad de aluminio que permanece en la zona del sustrato cercana a la superficie es prácticamente nula, no superior al 3% atómico.
- Como consecuencia del fallo de la capa de alúmina- α se produce el crecimiento de óxidos de hierro, sin cromo en su composición, hacia el exterior de material, correspondiente al Fe₃O₄, y al Fe₂O₃, de manera semejante a la oxidación del sustrato P-91.

- Hacia el interior crecen óxidos de hierro y cromo. Esta zona estará compuesta por la espinela mixta $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$.

IVd.4.2. COMPORTAMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS SOBRE EL ACERO P-92.

Al presentar los resultados del comportamiento de los recubrimientos sobre el sustrato P-92, se va a proceder de igual manera que en caso anterior. Las curvas gravimétricas de ganancia de masa en función del tiempo de oxidación más representativas de cada uno de los sistemas de aluminización utilizados quedan recogidas en la figura IVd.29.

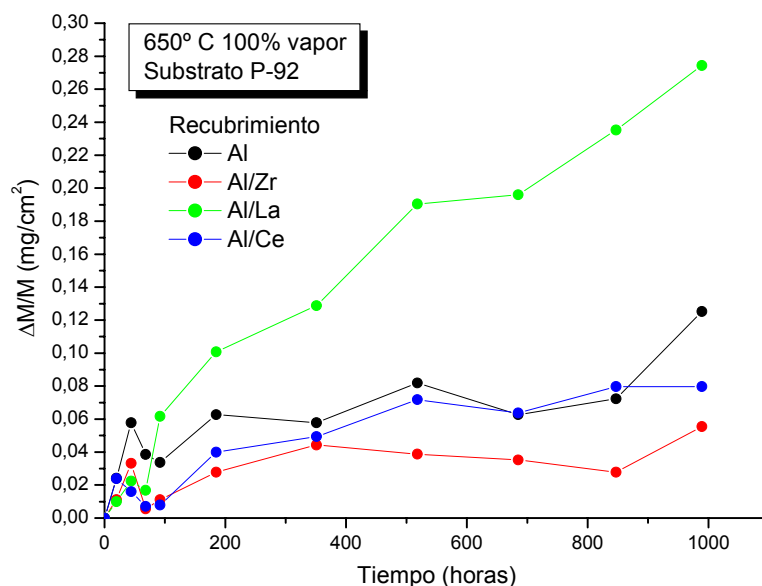


Figura IVd.29. Curvas gravimétricas de oxidación en vapor a 650°C de los recubrimientos más representativos sobre el acero P-92.

En este caso, la mayoría de los recubrimientos ejercen una buena protección frente a la oxidación en vapor, siendo la ganancia de masa tras 1000 horas inferior a 0,10 mg/cm², aunque también hay muestras, como la del sistema Al/La, donde la ganancia de masa es mayor, aunque no supera los 0,30 mg/cm² después de 1000 horas de ensayo, denotando que puedan existir zonas en las que la protección frente a la corrosión en vapor haya sido menor.

Se analizó la composición de las muestras que tuvieron un mejor comportamiento, mediante DRX y SEM/EDX. En la figura IVd.30 se expone el difractograma de

una muestra del sistema Al/Ce en P-92, cuya ganancia de masa no supera los 0,07 mg/cm².

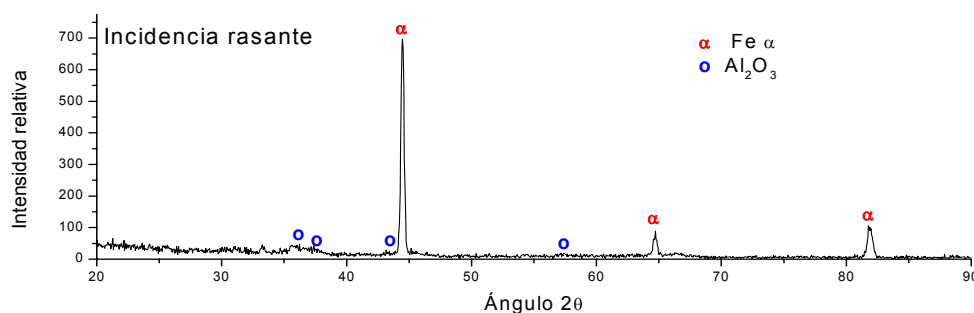


Figura IVd.30. Difractograma con incidencia rasante de la muestra Al/Ce P-92 oxidada en vapor a 650°C durante 1000 h.

En el difractograma de incidencia rasante se resuelven los máximos de difracción de la fase hierro- α del material base y se detectan también los máximos de difracción de la fase alúmina- α .

En la figura IVd.31 se muestra la morfología del corte transversal realizado a una muestra del sistema Al/Ce sobre el acero P-92 y su microanálisis EDX en línea.

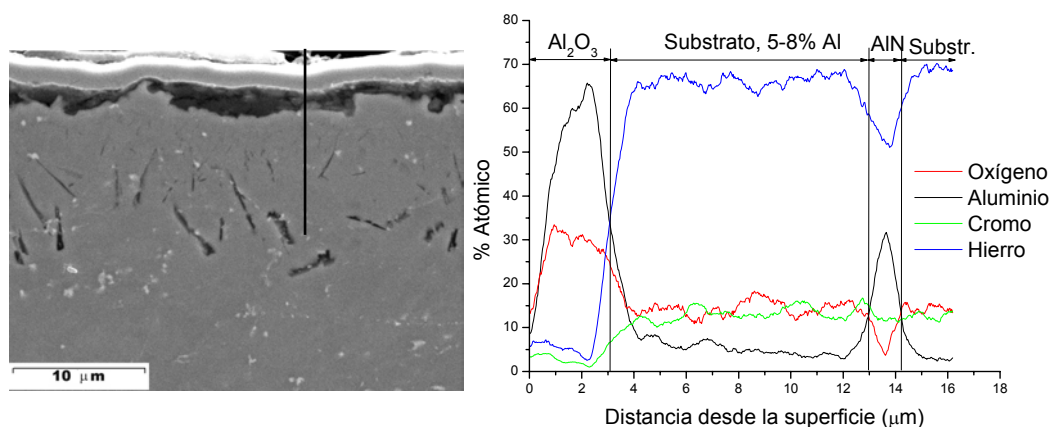


Figura IVd.31. Corte transversal y perfil EDX en línea de la muestra Al/Ce-P92 oxidada en vapor a 650 °C y 1000 horas.

La muestra está protegida por una capa oscura, de 1-3 μm , correspondiente a la capa de alúmina, ya que según el análisis EDX, la cantidad de aluminio en esa zona es muy elevado. La zona más cercana a la capa de alúmina, de espesor 5-10 μm presenta pequeños precipitados aciculares de AlN, seguida por otra zona en la que los AlN son de mayor tamaño, alrededor de 5 μm . En el microanálisis EDX la línea de análisis ha atravesado uno de estos nitruros de aluminio, apreciándose en éste el aumento localizado de la cantidad de aluminio a una distancia de la superficie de unas 14 μm . Comentar que la concentración de aluminio en la zona inferior a la

capa de alúmina es baja, alrededor del 8-5% en peso, pero aún suficiente para mantener la capa protectora, ya que no se observan fallos en ella.

Hay recubrimientos donde se encontraron pequeñas zonas de fallo, aún siendo su ganancia de masa relativa pequeña. Así la figura IVd.32 muestra, como ejemplo, un detalle encontrado en la muestra Al/P-92 cuya ganancia de masa tras las 1000 horas no superó los 0,15 mg/cm². Se adjunta también el microanálisis EDX realizado a este nódulo.

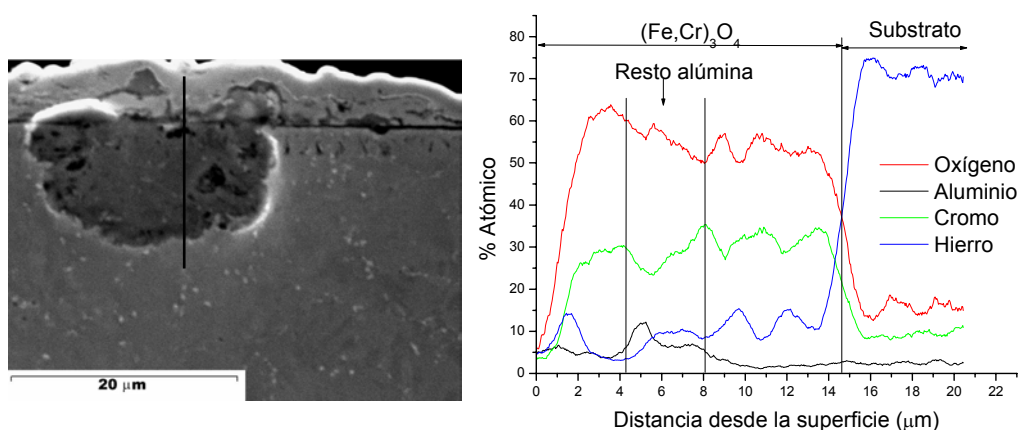


Figura IVd.32. Corte transversal y perfil EDX en línea de un detalle de fallo de Al-P92 oxidada en vapor a 650 °C y 1000 horas.

El nódulo de fallo presenta una morfología ligeramente diferente a los encontrados sobre las muestras de P-91, la zona de oxidación hacia el interior del sustrato abarca casi en su totalidad el nódulo, siendo la zona de crecimiento de óxido hacia el exterior muy pequeña. En el análisis EDX se observa que la zona de oxidación externa tiene un tamaño de 2-4 μm, compuesta por un óxido de hierro, encontrándose a continuación la superficie original antes del fallo, ya que se produce un máximo en la concentración del aluminio, indicativo de que es donde se encontraba la película de alúmina. El nódulo restante presenta una composición muy enriquecida en cromo, pudiendo estar compuesta por la espinela (Fe,Cr)₃O₄ de manera semejante al producto de oxidación de la subcapa inferior del sustrato sin recubrir.

La ganancia de masa no es muy elevada, ya que, por un lado, los nódulos deben de ser escasos y de pequeño tamaño y por otro, la composición mayoritaria es de óxidos hierro-cromo considerados con un cierto carácter protector, si la cantidad de cromo es elevada [59]. El hecho de que aparezca solamente la fase rica en cromo es

indicativo del proceso de oxidación del acero ferrítico-martensítico, habiendo encontrado que la fase que primero se forma puede ser la espinela $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ [214].

IVd.4.3. COMPORTAMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS SOBRE EL ACERO HCM12A.

Las muestras de HCM12A recubiertas con los diferentes sistemas de aluminización, Al, Al/Zr, Al/La y Al/Ce presentaron un comportamiento frente a la oxidación en vapor a 650°C muy bueno. La figura IVd.33 presenta las curvas gravimétricas más representativas de cada uno de los sistemas de aluminización anteriores, obtenidas mediante pesadas a lo largo del tiempo de ensayo.

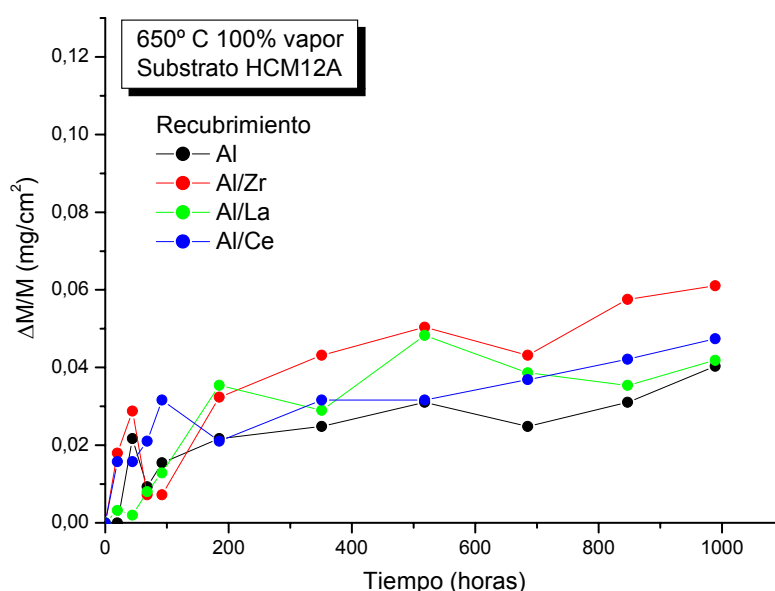


Figura IVd.33. Curvas gravimétricas de oxidación en vapor a 650°C de los recubrimientos sobre el acero HCM12A.

Al utilizar el substrato HCM12A, todas las muestras ensayadas presentan una ganancia de masa relativa baja. La máxima ganancia no supera los 0,06 mg/cm². Como en los casos anteriores, se efectuaron análisis de DRX sobre alguna de las muestras ensayadas. En la figura IVd.34 se muestra uno de los difractogramas obtenidos, utilizando la técnica con incidencia rasante, el correspondiente a una de las muestras recubiertas con el sistema de deposición Al/Zr. Se asignan máximos de difracción a la fase protectora, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y al material base, hierro- α . La capa de alúmina que se obtiene es compacta y continua en toda la superficie del substrato.

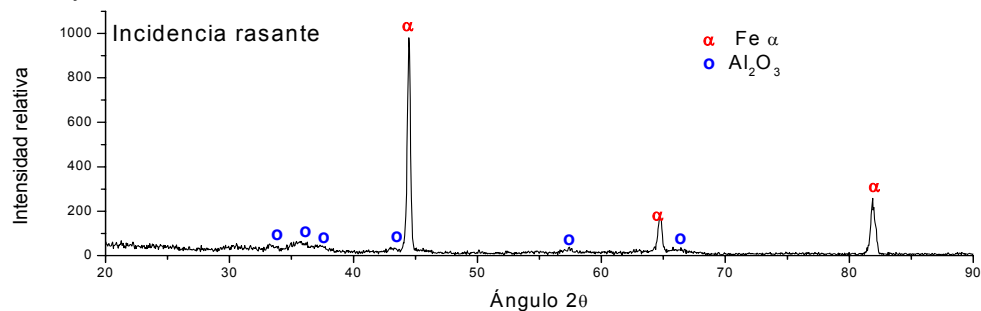


Figura IVd.34. Difractograma con incidencia rasante de la muestra del sistema Al/Zr oxidada en vapor a 650°C durante 1000 h.

En la figura IVd.35 se presentan las imágenes correspondientes a dos de los cortes transversales realizados, el primero sobre una muestra del sistema Al/La y el segundo del sistema Al/Zr, mostrando el análisis EDX en línea realizado a la última.

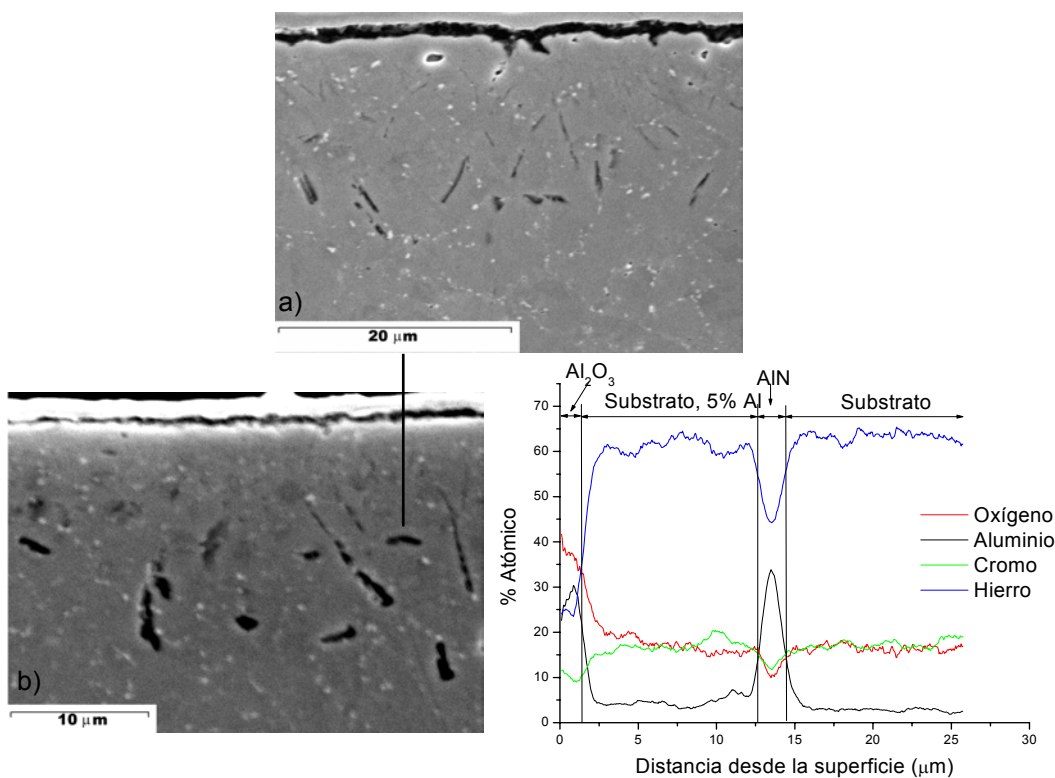


Figura IVd.35. Imágenes de SEM de las muestras tras la oxidación en vapor a 650°C. Sistema a) Al/La HCM12A y b) Al/Zr HCM12A y análisis EDX en línea.

El aspecto de ambas muestras es similar, las dos presentan una zona cercana a la superficie donde los AlN son escasos y muy finos y otra, interior, a una distancia desde la superficie de 15-20 μm, en la que éstos son de mayor tamaño.

El perfil EDX obtenido es el típico en este tipo de muestras, la zona más exterior se corresponde con la alúmina-α, cuyo espesor es aproximadamente de 2 μm, obteniendo una concentración el aluminio más elevada que en el resto. Se ha

producido un empobrecimiento muy acusado de la cantidad de aluminio en la zona cercana a la capa de alúmina siendo ligeramente superior al 6% atómico.

La línea de análisis ha atravesado un AlN que se encuentra a unas 13 μm de la superficie, ya que en esa zona se crea un enriquecimiento elevado de aluminio con la correspondiente disminución de la cantidad de hierro y cromo. A partir de la zona donde han precipitado los nitruros de aluminio de mayor tamaño, en el material base la cantidad de aluminio que se encuentra en solución sólida en la red del acero es despreciable.

Finalmente comentar la aparición de porosidad en la zona del material base cercana a la superficie. Se observa en la figura IV.35.a la formación de estos pequeños poros puede ser debido al efecto Kirkendall durante la difusión de hierro y aluminio tras las 1000 horas de ensayo [223] .

IVd.4.4. COMPORTAMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS SOBRE EL ACERO AISI 430.

Finalmente se muestran los resultados más importantes correspondientes a la oxidación del sustrato AISI 430 aluminizado utilizando los diferentes sistemas de deposición con los RE circonio, lantano y cerio. La figura IVd.36 muestra las curvas gravimétricas obtenidas tras 1000 horas de oxidación en atmósfera 100% vapor a la temperatura de 650°C.

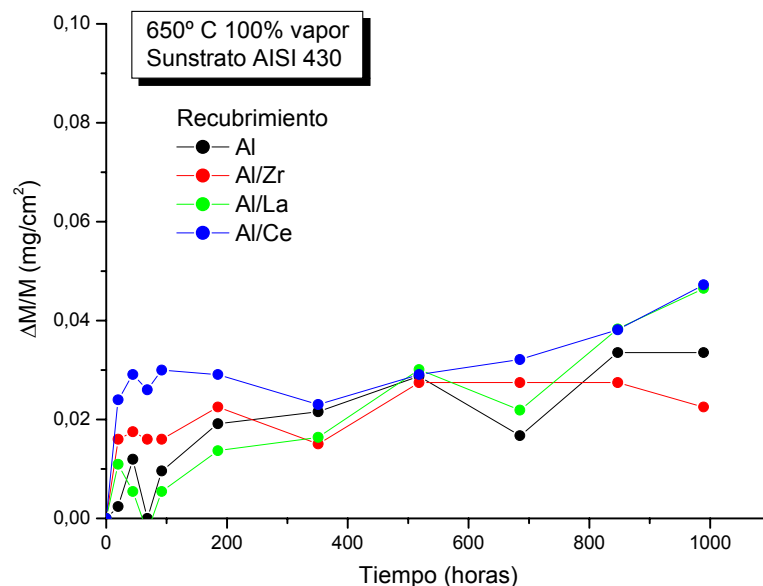
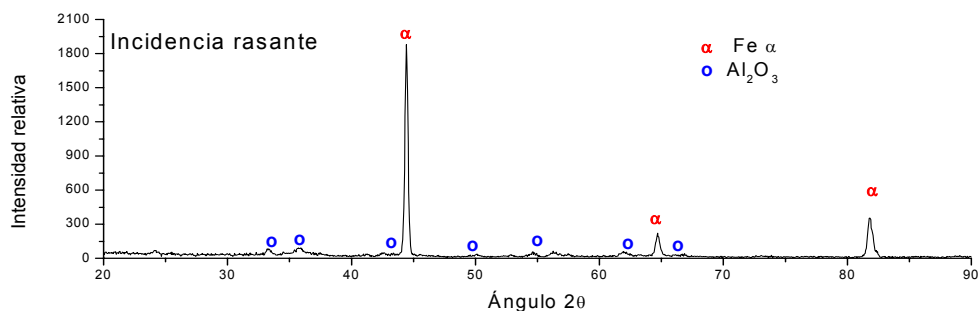


Figura IV.36. Curvas gravimétricas de los recubrimientos sobre el acero AISI 430.

La ganancia de peso de las muestras ensayadas no ha superado los 0,045 mg/cm² tras 1000 horas de ensayo. Sobre estas muestras se supone que la capa generada de alúmina- α mantenga su integridad estructural tras el tiempo de oxidación. De esta manera, en los resultados de DRX se identifican las fases alúmina- α e hierro- α . La figura IVd.37 expone el difractograma con incidencia de ángulo rasante realizado a la muestra del sistema Al/Zr AISI 430.



Las capas de alúmina son compactas y uniformes, sobre un sustrato en que han precipitado fases ricas en aluminio de forma acicular, correspondiendo posiblemente a compuestos del tipo AlN. La figura IVd.38 presenta las imágenes de los cortes de las muestras oxidadas de los sistemas Al/Zr AISI 430 y Al/Ce AISI 430, así como el análisis EDX en línea llevado a cabo en la muestra depositada con el sistema Al/Ce.

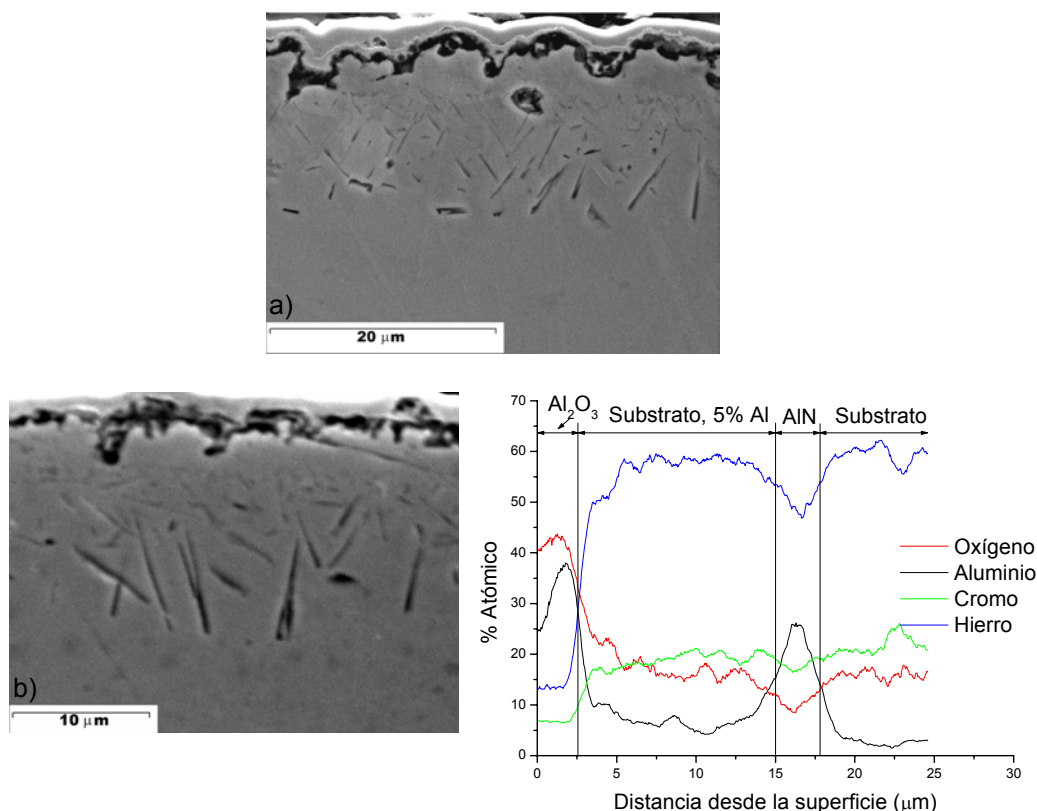


Figura IVd.38. Imágenes de SEM de las muestras tras la oxidación en vapor a 650°C. Sistema a) Al/Zr AISI 430 y b) Al/Ce AISI 430 junto con su análisis EDX en línea.

En las imágenes se observa una capa continua de alúmina- α en la superficie y aproximadamente unos 5-8 μm hacia el interior, una zona libre de precipitados de AlN, apareciendo en zonas más interiores del sustrato y obteniendo los precipitados mayores a una distancia de unas 15-20 μm desde la superficie.

En análisis EDX en línea obtenido sobre estas muestras se similar al de las anteriores, presentándose en la figura IVd.38 el obtenido para la muestra del sistema Al/Ce AISI 430. En ella se observa que en la parte más externa existe una acumulación de aluminio, donde se aloja la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, disminuyendo después la concentración de este elemento hasta el 6% atómico en el sustrato, aproximadamente. La línea de análisis atraviesa un nitruro de aluminio a una distancia de 16-17 μm de la superficie, y tras esta zona la concentración de aluminio en el sustrato cae, siendo prácticamente nula.

IVd.5. OXIDACIÓN EN VAPOR A 650°C DE LOS MATERIALES RECUBIERTOS. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

IVd.5.1. VALIDACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS EN VAPOR A 650°C.

En la exposición de resultados ha quedado patente que, la aplicación de recubrimientos basados en aluminuros de hierro, ya estén modificados o no con diferentes RE aportan una buena protección frente a la oxidación en vapor a 650°C. El menor grado de oxidación con respecto a los materiales sin recubrir es debido a la formación de una fina capa de alúmina en la superficie del sustrato, que se genera al entrar en contacto el recubrimiento de aluminuro de hierro con la atmósfera de vapor.

La aplicación del recubrimiento hace disminuir considerablemente el grado de oxidación, por eso la ganancia de masa relativa tras 1000 horas de oxidación es mucho menor en los materiales recubiertos que en los sustratos sin recubrir. En la tabla IVd.II se muestran las ganancias de masa relativas, tanto de los sustratos sin recubrir como de los recubiertos, siendo los valores expuestos para estos últimos una media aproximada de los datos experimentales de las diferentes muestras ensayadas (las recubiertas utilizando los sistemas Al, Al/Zr, Al/La y Al/Ce).

Tabla IVd.II. Ganancia de masa de los sustratos recubiertos y sin recubrir, tras 1000 horas en vapor a 650°C. Diferencia relativa entre ambas.

| <i>Substrato</i> | <i>Ganancia masa mg/cm²</i> | | <i>Diferencia sin/con recubrimiento</i> |
|------------------|--|-------------------|---|
| | <i>Sin recubrir</i> | <i>Recubierto</i> | |
| P-91 | 9,95 | 0,099 | 100 |
| P-92 | 13,61 | 0,104 | 130 |
| HCM 12A | 5,37 | 0,048 | 110 |
| AISI 430 | 0,95 | 0,034 | 28 |

Según la tabla IVd.II, al recubrir los materiales mediante CVD-FBR y obtener recubrimientos basados en aluminuros de hierro, el grado de oxidación en vapor a 650°C disminuye considerablemente, siendo la ganancia de masa relativa 100 veces inferior para el acero P-91 recubierto que sin recubrir, de 130 en el sustrato P-92, 110 en el acero HCM12A y finalmente, de 28 veces en el acero AISI 430.

Queda demostrado, por tanto el efecto beneficioso de la aplicación de este tipo de recubrimientos, ya que aportan una buena protección en las condiciones de operación de las turbinas de vapor operando en condiciones supercríticas, 650°C. La protección que ejerzan estos recubrimientos a lo largo del tiempo es función de la cantidad de aluminio disponible para regenerar la capa de alúmina, que es directamente proporcional al espesor del recubrimiento de aluminuro de hierro original.

Este efecto beneficioso es más patente en el caso de los aceros ferrítico-martensíticos P-91, P-92 y HCM12A, ya que el grado de oxidación de estos aceros es más de cien veces mayor que el de los aceros recubiertos. Este hecho es debido a que la alúmina es una capa de protección mientras que las capas que se forman en los substratos sin recubrir tienen considerablemente un carácter menos protector.

Otro aspecto a destacar es el comportamiento del acero AISI 430. En este acero, al formar una capa de protección formada fundamentalmente por el óxido mixto $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$, la diferencia entre el grado de oxidación del material recubierto y sin recubrir es menor. No obstante la capa de alúmina que se genera en las muestras del acero AISI 430 mejora la resistencia a la oxidación en vapor de este acero, debido, fundamentalmente, a que la alúmina a penas sufre procesos de evaporación a elevadas temperaturas y atmósferas de vapor [342], no como sucede con el óxido mixto $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ o la cromia.

Ya se ha comentado que en esta investigación, el objetivo principal de los ensayos de oxidación en vapor es el validar y comprobar el efecto protector de los recubrimientos obtenidos mediante CVD-FBR, pero también, al ensayar recubrimientos finos, se puede evaluar el efecto del consumo del aluminio necesario para regenerar la alúmina y poder analizar los procesos de fallo de los recubrimientos, tanto desde el punto de vista de la variación de ganancia de masa como de la composición de las posibles zonas de fallo en la capa de alúmina.

Se ha intentado que las condiciones de deposición de los recubrimientos hagan que éstos sean continuos, homogéneos y de un espesor fino. Estas condiciones de operación son:

- Temperatura 550°C.
- Relación de gases HCl/H₂=1/20.
- Gas fluidización Ar, caudal 1.600 ml/min.
- Tiempo deposición 1 hora.
- Lecho activo: 10 g de aluminio + 0,4 g de RE según el caso (Zr, La o Ce).
- Lecho inerte 90 g alúmina.

Se puede obtener el espesor aproximado de los recubrimientos obtenidos en estas condiciones sobre los sustratos P-91, P-92, HCM12A y AISI 430, ya que se conocen sus ecuaciones de velocidad de deposición (ecuaciones IVb 3, IVb 4, IVb 5 y IVb 6). A continuación se muestran los valores aproximados de los espesores de los recubrimientos que se han ensayado en vapor. Se muestran los resultados de los sistemas de aluminización simple, ya que pueden considerarse representativos.

Los espesores de los recubrimientos que se obtengan a partir de las ecuaciones de velocidad se van a considerar representativos debido a que los espesores de los recubrimientos modificados con circonio, cerio y lantano obtenidos a 550°C, son aproximadamente igual a los obtenidos por aluminización simple, tal y como muestra el diagrama de barras de la figura IVc.52 del apartado IVc.4.3. Los espesores de los recubrimientos obtenidos a 550°C durante un tiempo de deposición de una hora que se han evaluado en vapor han de ser similares a los calculados a partir de las ecuaciones de velocidad. En la tabla IVd.III se presentan estos valores de espesores.

Tabla.IVd.III. Espesores aprox de los recubrimientos para ser validados en vapor.

| <i>Substrato</i> | <i>Espesor calculado (μm)</i> |
|------------------|-------------------------------|
| P-91 | 3,1 |
| P-92 | 3,0 |
| HCM 12A | 2,9 |
| AISI 430 | 3,0 |

Los valores calculados indican que, los recubrimientos obtenidos son de aproximadamente 3 μm , independientemente del sustrato utilizado. Son esos 3 μm los que aportan el aluminio suficiente para que, se reduzca, hasta en 130 veces, según el sustrato, el grado de oxidación con respecto a los materiales sin recubrir.

IVd.5.2.CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS TRAS LA OXIDACIÓN EN VAPOR A 650°C.

La discusión de los resultados se va a realizar de manera global, haciendo una primera descripción del proceso de oxidación en vapor de los sustratos recubiertos, ya sean los ferrítico-martensíticos o el inoxidable ferrítico, o ya sean los recubrimientos modificados o no con los diferentes RE. Se ha elegido realizar el estudio de esta manera por tres motivos fundamentales.

- Los recubrimientos que se han obtenido para llevar a cabo el análisis de la oxidación, son aproximadamente de 3 μm , para todos los sistemas de aluminización (Al, Al/Zr, Al/Ce y Al/La) y sobre todos los sustratos utilizados (P-91, P-92, HCM 12A y AISI 430).
- Se observa que la modificación de los recubrimientos con los diferentes RE no afecta al comportamiento en vapor, ya que no se aprecian diferencias significativas entre los recubrimientos modificados o no. Es lógico que el comportamiento sea similar, ya que, como se discutió en el capítulo correspondiente a los recubrimientos modificados con diferentes RE, la introducción de éstos en el lecho activo en el proceso de deposición afecta principalmente a la composición de la atmósfera de reacción CVD-FBR, no observándose la aparición de nuevas fases o presencia de los RE en los recubrimientos.

Por lo tanto, el efecto de la introducción de los diferentes RE queda patente en la modificación de la atmósfera de reacción en el proceso de deposición, y por consiguiente puede afectar al crecimiento del recubrimiento (sobre todo a temperaturas de deposición elevadas).

Pero, independientemente del RE adicionado, la composición del recubrimiento es la misma que la obtenida en la aluminización simple, sin

haber incorporación del RE al recubrimiento. Por otro lado, en las deposiciones realizadas a 550°C (temperatura de obtención de los recubrimientos para ensayarlos en vapor), el espesor también es parecido, independientemente de haber adicionado circonio, lantano o cerio al lecho activo, tal y como se ha explicado en el apartado IVc.4.3. Estos son los dos motivos principales por los cuales no se ha encontrado diferencia en el comportamiento de los recubrimientos modificados con circonio, lantano y cerio y sin modificar, siempre y cuando el sustrato utilizado haya sido el mismo.

- Las diferencias en el comportamiento de los recubrimientos obtenidos en los diferentes sustratos quedan patentes al analizar la ganancia relativa de masa en cada grupo de recubrimientos (agrupados según el sustrato utilizado), y no por las transformaciones que se dan durante el proceso de oxidación, ya que en todos los casos la protección se basa en la formación de una fina capa de alúmina en la superficie del sustrato.

Actualmente, el estudio de recubrimientos basados en aluminuros de hierro operando en atmósfera de vapor está siendo estudiado también por otros autores; aunque en estos casos el método de deposición para la obtención del recubrimiento es diferente al aplicado en la presente investigación, utilizándose procesos de “*pack cementation*” [244, 343, 344], la aplicación de un “*slurry*” o pintura y posterior tratamiento térmico [95] o procesos CVD [239]. El comportamiento en atmósferas de vapor es parecido al de los recubrimientos obtenidos por CVD-FBR, observándose la protección tras la formación de una capa de alúmina en la superficie.

Según la exposición de resultados, la estructura básica que presentan las muestras ensayadas tras 1000 horas se basa en una fina capa de alúmina- α de ligero espesor, la cual protege al sustrato de sufrir procesos de oxidación, seguido de una zona compuesta por hierro- α con aluminio en solución sólida (alrededor del 6-10% atómico) y otra inferior, en la que aparecen nitruros de aluminio de morfología acicular, seguido del material base. En la figura IVd.39 se recuerda la morfología obtenida.

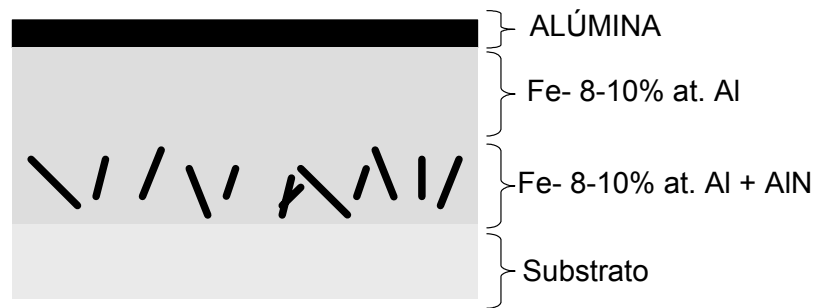


Figura IVd.39. Distribución de fases tras la oxidación en vapor a 650°C de recubrimientos de aluminio.

IVd.5.2.1. Formación de la capa de alúmina.

La capa de alúmina se forma al estar en contacto el recubrimiento basado en aluminuros de hierro, de un espesor de unas 3µm, con la atmósfera de vapor. Es importante que la formación de la capa de alúmina en la superficie sea rápida y continua, para que no se produzca la degradación de la superficie, ya que en contacto con el vapor, podrían generarse otras fases que no son protectoras. Se ha realizado un estudio de las fases que se podrían obtener en condiciones de vapor con el programa Thermo-Calc, recogiendo los resultados en la figura IVd.40. Las variables introducidas para el análisis se corresponden con unas cantidades de Fe/Cr similares a las de los sustratos (un acero tipo Fe/10%Cr) y aluminio suficiente como para formar la capa de alúmina. Se ha descartado la introducción de otros elementos componentes del material base, como el manganeso, debido a que a la temperatura de estudio, 650°C, en el análisis de la oxidación de los aceros ferrítico-martensíticos a no se han detectado fases con la incorporación de este elemento.

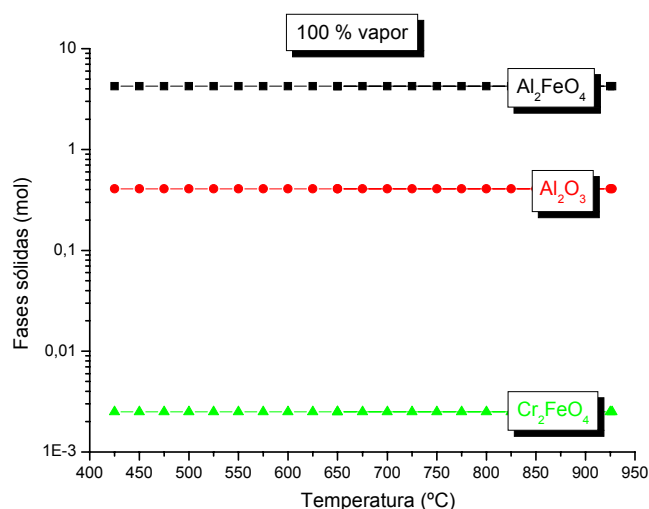


Figura IVd.40. Fases en equilibrio en la oxidación en vapor del sistema Al/Fe/Cr.

Las fases en equilibrio en el sistema Fe/Cr/Al en una atmósfera 100% vapor son las espinelas mixtas Al_2FeO_4 , Cr_2FeO_4 y la alúmina, en el rango de temperaturas comprendido entre 400 y 900°C. Para que se produzca la protección contra la corrosión, la alúmina ha de ser la única fase que se forme, y para ello se ha de formar en primer lugar, su cinética de crecimiento en vapor ha de ser superior al la de las otras fases. De este modo, al formarse primero la capa de alúmina, el oxígeno no está en contacto con el resto de la muestra, evitando la formación de estas espinelas mixtas, que serían estables en esas condiciones, pero no son tan protectoras como la alúmina.

Por otro lado, la energía libre de Gibbs de formación de las tres fases son del mismo orden de magnitud, por lo tanto, la estabilidad de las tres es muy parecida. En la tabla IVd.IV se presentan los valores de la energía libre de Gibbs de formación de estos compuestos, a la temperatura de 650°C.

Tabla IVd.IV. ΔG_r 650°C (kJ/mol) de la alúmina y las espinelas mixtas Fe/Cr y Fe/Al

| <i>Compuesto</i> | <i>ΔG_r 650°C (kJ/mol)</i> |
|---------------------------|---|
| Al_2O_3 | -1764 |
| Al_2FeO_4 | -2140 |
| Cr_2FeO_4 | -1650 |

Los resultados experimentales demuestran que la alúmina protectora es la fase que se ha de formar en primer lugar, y al ser ésta protectora, el resto de las fases no aparecen, al impedir la película de alúmina el contacto de la atmósfera agresiva con el material base.

Por otro lado, se asegura que la formación de la alúmina va a ser efectiva, debido a que las otras fases, Al_2FeO_4 y Cr_2FeO_4 son más estables únicamente condiciones de 100% vapor y en atmósferas con cantidades elevadas de vapor, mientras que la alúmina se forma a todas las concentraciones de vapor. Este hecho se pone de manifiesto al analizar las fases que se forman al aumentar la cantidad de vapor de agua en el sistema de oxidación mediante su correspondiente simulación. La figura IVd.41 presenta el diagrama obtenido.

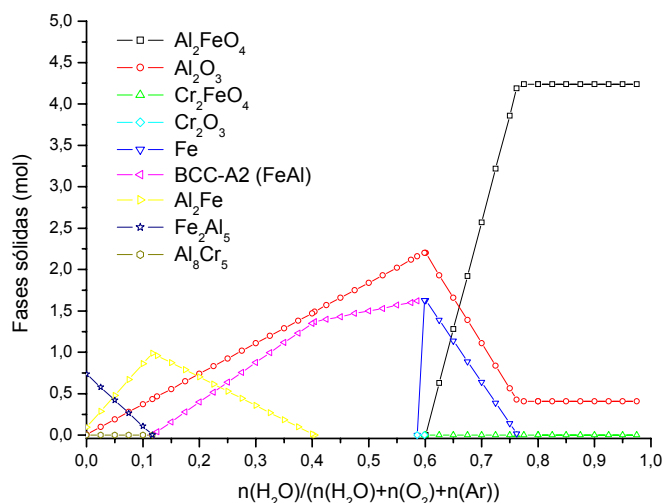


Figura IVd.41. Fases en equilibrio en la oxidación del sistema Al/Fe/Cr en función de la fracción de vapor.

En este diagrama, las fases oxidadas son las que aportan información interesante para el estudio de la oxidación en vapor (Al_2FeO_4 , Al_2O_3 , Cr_2FeO_4 y Cr_2O_3). De ellas, la alúmina se forma a todas las fracciones de vapor, siendo la única fase oxidada hasta una fracción de vapor de 0,58 aproximadamente. Para valores superiores, comienza a descender su cantidad debido a que el oxígeno del sistema se combina con el Fe y Cr formando también las espinelas mixtas, y en una región muy estrecha el Cr_2O_3 , cuya formación será sustituida rápidamente por la formación del FeCr_2O_4 . En este tipo de diagramas, la información relacionada con las cantidades de fases en equilibrio que se forman, representan solamente la mayor cantidad que se formaría si reaccionara toda la cantidad de elementos o fases introducidas inicialmente en la simulación, sin considerar que la oxidación se produce sólo en la superficie.

IVd.5.2.2. Difusión del recubrimiento y mantenimiento de la capa de alúmina.

La película de alúmina ha de mantener su integridad estructural mientras la cantidad de aluminio en la capa inmediatamente inferior sea suficiente como para aportar el aluminio necesario para su regeneración, ya que sufre procesos de degradación y descascarillado. Será muy importante por lo tanto conocer las maneras en que se produce el empobrecimiento de aluminio en la zona inferior a la alúmina. La cantidad de aluminio en la capa inmediatamente inferior a la capa de alúmina es función del tiempo de exposición, a temperatura elevada. Inicialmente la cantidad de

aluminio en la capa exterior es la correspondiente a las fases intermetálicas que componen el recubrimiento, alrededor del 73-76% atómico. Esta cantidad de aluminio, inicialmente se mantiene a lo largo de una distancia de 3 μm desde la superficie, correspondiendo con el espesor del recubrimiento de $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5/(\text{Fe,Cr})\text{Al}_3$ obtenido por la técnica CVD-FBR.

Al transcurrir el proceso de oxidación, se induce también un tratamiento térmico en la muestra, produciéndose la interdifusión de hierro hacia la parte exterior y de aluminio hacia el material base, el cual es un proceso activado térmicamente [345]. En el proceso de interdifusión se produce la transformación secuencial del Fe_2Al_5 y FeAl_3 originarios del recubrimiento a la fase FeAl , y seguidamente a la fase Fe_3Al , fases con concentraciones menores de aluminio. Este tratamiento térmico, a parte de inducir transformaciones de fase, hace que el aluminio penetre hacia el interior del substrato haciéndose más gruesa la zona de difusión. Con el transcurso del tiempo de oxidación, el proceso de difusión continúa, obteniendo hierro- α con cantidades de aluminio inferiores al 20% en forma de solución sólida [95]. Al transcurrir la exposición a la temperatura de 650°C los procesos difusivos continúan, disminuyendo más aún la cantidad de aluminio en la zona inferior de la capa de alúmina.

La alúmina se ha de poder regenerar hasta un cierto valor de aluminio crítico en la zona inmediatamente inferior a la película. En el caso de la oxidación en aire, según Devan y Tortorelli, este valor crítico se encuentra en torno al 16-22% aluminio [96, 97], pero en oxidación en vapor se confirma que a porcentajes menores se sigue manteniendo la capa, ya que en los resultados experimentales, muestras que seguían manteniendo el buen comportamiento en vapor, sus cantidades atómicas de aluminio no superaban el 6-10%, según los perfiles EDX en línea. Igualmente, Agüero y colaboradores encuentran que concentraciones del 8% son suficientes como para mantener la capa de alúmina en ensayos de corrosión en vapor a 650°C [95].

La cantidad de aluminio mínima para asegurar el mantenimiento y regeneración de la capa de alúmina es, por lo tanto, alrededor del 6-10% atómico. Según los

resultados experimentales, recubrimientos de aluminio 3 μm hacen que tras 1000 horas de ensayo de oxidación en vapor a 650°C la cantidad de aluminio sea suficiente como para mantener la protección del material (las muestras que han presentado fallo serán estudiadas posteriormente).

En la figura IVd.42 se presenta una aproximación realizada con el programa Thermo Calc, en la que se intenta simular la cantidad mínima de aluminio necesaria para que la alúmina sea estable en el sistema, a través de la fracción molar del Fe_2Al_5 . En ella se observa como, cuando la cantidad de aluminio no es lo suficientemente elevada (fracciones molares de Fe_2Al_5 menores de 0,42) no se forma la fase protectora, sino que las fases estables son la magnetita, espinela mixta Fe/Cr, y la espinela Fe/Al, pero cuando sobrepasa un cierto valor crítico aparece la alúmina en el sistema, manteniéndose estable mientras que no se disminuya ese valor crítico.

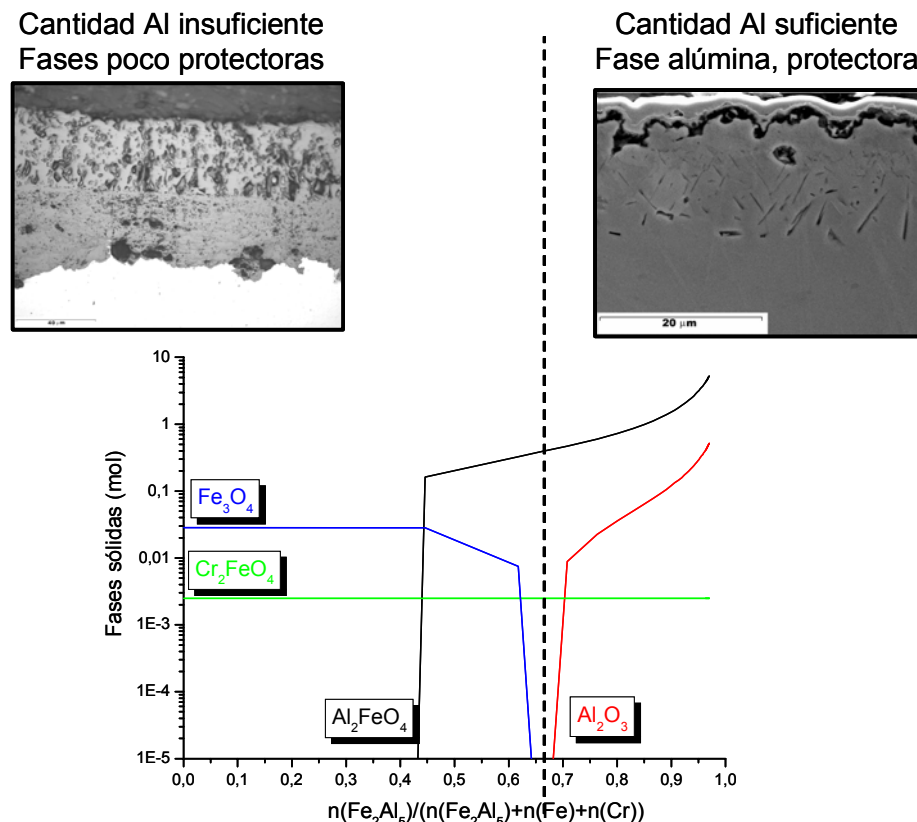


Figura IVd.42. Simulación de las fases sólidas en equilibrio a 650°C y vapor en función de la fracción de Fe_2Al_5 .

En la zona de estabilidad de la alúmina aparecen también otras fases estables en condiciones de equilibrio, como las espinelas mixtas Fe/Cr y Fe/Al (las mismas que

en la simulación de la figura IVd.40, pero que en realidad no se forman ya que la capa de alúmina se ha de crear más rápidamente.

IVd.5.2.3. Formación de los precipitados de AlN.

El proceso de difusión de aluminio en el material base no abarca a toda la masa del material, sino que se produce la combinación de este aluminio con nitrógeno introducido como elemento aleante, con formación, en una zona delimitada, de nitruros de aluminio de morfología acicular [239, 346]. Los precipitados de aluminio aparecen hasta la zona donde se ha producido la difusión del aluminio del recubrimiento hacia el material base. A partir de esta zona de formación de los nitruros de aluminio, el material base no presenta cantidades representativas de aluminio en su composición.

Esta difusión de aluminio hacia el material base y la posterior formación de los nitruros de aluminio es la causa principal de pérdida de aluminio en la parte cercana a la capa de alúmina, que hace que ésta pueda fallar, al no poderse regenerar.

Por otro lado, la formación de estos precipitados puede tener efectos perjudiciales sobre las propiedades mecánicas de los sustratos, ya que se pierde el nitrógeno de la matriz del material base [341]. En los aceros ferríticos martensíticos el nitrógeno presente forma nitruros y carbonitruros, Nb(C,N) y VN, que se encuentran finamente dispersos en la matriz martensítica, aumentando así la resistencia del material a la fluencia en caliente.

En la figura IVd.43 se resume el proceso de oxidación en vapor a la temperatura de 650°C, que incluye las etapas de formación y mantenimiento de la capa de alúmina. Este comportamiento es el que han presentado todas las muestras de HCM12 A y AISI 430 y la mayoría de las recubiertas sobre los sustratos de acero P-91 y P-92.

En este punto se obtiene uno de los objetivos fundamentales de la investigación, que es la obtención de un recubrimiento que sea capaz de generar una capa protectora y compacta en la superficie del sustrato, para evitar el deterioro químico

durante el tiempo de operación redeterminados componentes que forman parte de las turbinas de vapor operando en condiciones supercríticas.

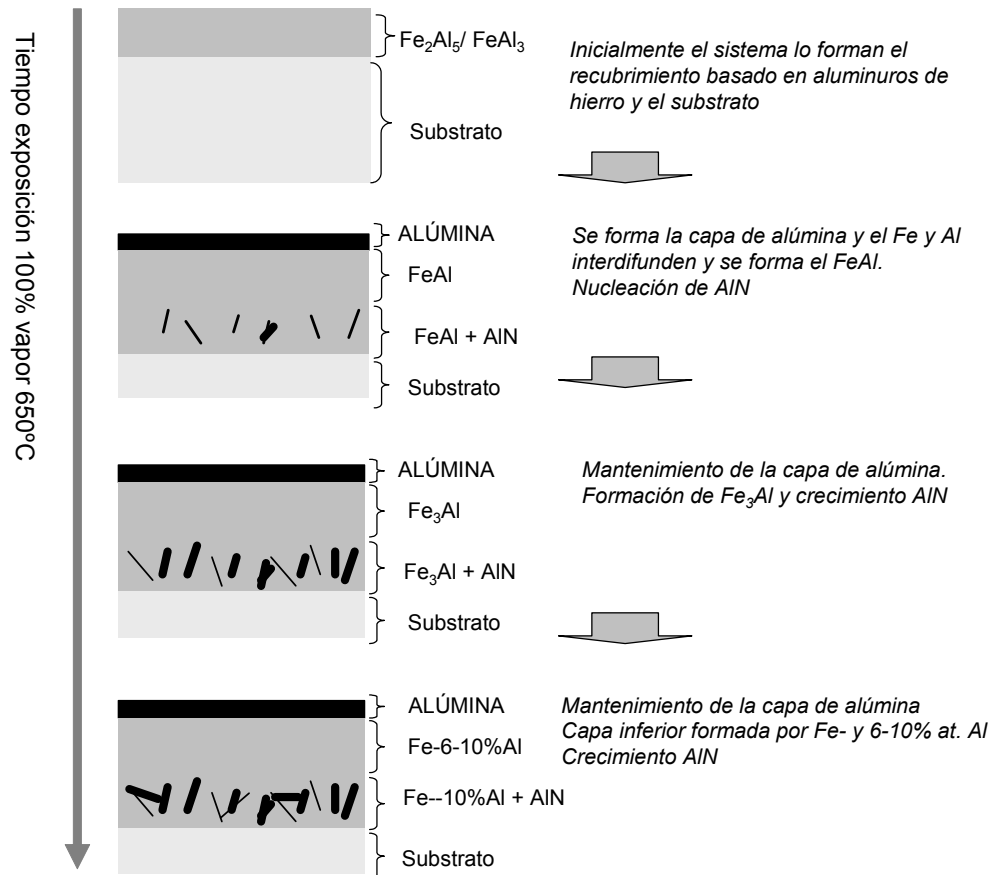


Figura IVd.43. Esquema de la oxidación en vapor a 650°C con el mantenimiento de la capa de alúmina- α

IVd.5.2.4. Fallo de la capa de alúmina.

Cuando la concentración de aluminio en la zona inmediatamente inferior a la capa de alúmina disminuye de un cierto valor crítico, su regeneración se ve impedida, con el consiguiente descascarillado y fallo en la continuidad y compacidad de la capa, necesarias para el óptimo comportamiento frente a la oxidación en vapor.

En los perfiles EDX realizados a las muestras, la mínima concentración de aluminio en la zona inferior a la capa de alúmina y que aporta el aluminio suficiente como para que no se produzca el fallo es de alrededor de un 6-10%.

En la exposición de resultados, se han expuesto algunas curvas gravimétricas de muestras que han fallado tras un periodo largo de tiempo; estas muestras se

corresponden con recubrimientos obtenidos sobre los sustratos P-91 y P-92, cuyo fallo se produce a las 300-500 horas de exposición. En estos casos es muy posible que se haya producido el fallo localizado de la capa de Al_2O_3 debido a que si el recubrimiento en esa zona era más fino que en el resto de la superficie, se ha de producir antes el agotamiento del aluminio por interdifusión hierro/aluminio en la zona inferior a la capa de Al_2O_3 .

El incremento de ganancia de masa es debido a la formación de fases oxidadas no protectoras. Según muestra el análisis EDX en línea de la figura IVd.28 correspondiente a la zona de fallo de la muestra Al/Ce en P-91, por ejemplo, la región está compuesta por dos capas diferenciadas separadas por una zona enriquecida en aluminio, localizada donde anteriormente se encontraba la capa de Al_2O_3 protectora. Por otro lado, tanto la composición como la distribución de las fases que componen la zona de fallo son similares a las que se encontraban en el sustrato sin recubrir y en otras referencias en la bibliografía:

- Una parte externa correspondiente a óxidos de hierro, asignados mediante DRX a la espinela Fe_3O_4 y al óxido Fe_2O_3 .
- La parte de óxido que crece hacia la parte interior del recubrimiento formada por óxidos Fe/Cr. Asignándose por DRX y microanálisis EDX a la espinela mixta $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$.

Se ha explicado que el fallo de la capa de Al_2O_3 se debe principalmente al descascarillado. Al producirse el agotamiento del aluminio en la parte más cercana, debido a los procesos de difusión, tanto del aluminio hacia la parte interior del material, como de hierro hacia el exterior, llega un momento en que no se puede regenerar la capa. Pero también es interesante conocer las fases gaseosas que se pueden formar durante el proceso de oxidación, ya que también podrían producirse pérdidas de aluminio por volatilización de especies gaseosas en el medio agresivo, aunque según algunos autores la degradación de la Al_2O_3 por procesos de formación de compuestos volátiles no es comparable a los de volatilización de capas de Cr_2O_3 , los cuales si son perjudiciales [342].

Se ha realizado un estudio con Thermo Calc, introduciendo cantidades de los elementos similares a las experimentales y con una atmósfera 100% vapor, presentándose el gráfico obtenido en la figura IVd.44.

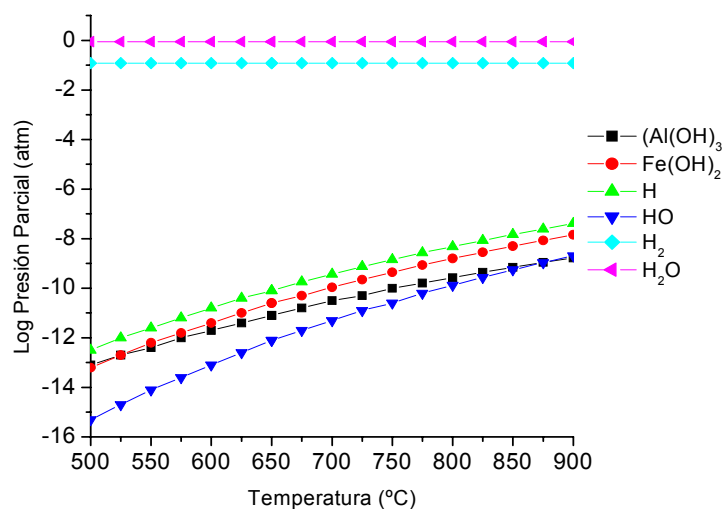


Figura IVd.44. Especies gaseosas en la oxidación en vapor de los materiales recubiertos.

Como se puede observar, el aluminio podría perderse como hidróxido, ya que en condiciones de equilibrio aparece la fase gaseosa Al(OH)_3 , siendo su presión parcial a 650°C de 10^{-12} atmósferas aproximadamente. La posible pérdida de aluminio a la atmósfera por formación del Al(OH)_3 es despreciable en comparación con la pérdida por la difusión de aluminio hacia el interior del sustrato o el descascarillado, pero sí podría influir en el deterioro de la capa de alúmina cuando ya no queda aluminio suficiente como para que se siga regenerando.

Por otro lado, en estudios termogravimétricos de oxidación en atmósferas 100% vapor a 650°C se ha encontrado que en muestras de P-91 recubiertas con un "slurry" de FeAl las fases volátiles que se detectan son, entre otras $\text{AlO}_{(g)}$ y $\text{FeOOH}_{(g)}$, provocando la posible pérdida de aluminio de la α -alúmina [347].

Por otro lado, en la simulación termodinámica de la figura IVd.44 aparece también una fase volátil de hierro, su hidróxido, Fe(OH)_2 , el cual es estable en condiciones de equilibrio. Posiblemente, este hidróxido va a aparecer en la fase gaseosa cuando, al producirse el fallo de la capa de alúmina, se forme la magnetita. De la misma manera que el comportamiento los sustratos ferrítico-martensíticos sin recubrimiento, al estar en contacto la fase magnetita con la atmósfera de vapor, ésta

reacciona, formando el hidróxido de hierro con la consiguiente generación de poros en la fase oxidada.

Como resumen del proceso de fallo de las capas de alúmina a 650°C se presenta la figura IVd.45. En ella se muestra como la capa de óxido que se forma es debido al agotamiento de aluminio, el descascarillado y la evaporación en forma de hidróxido.

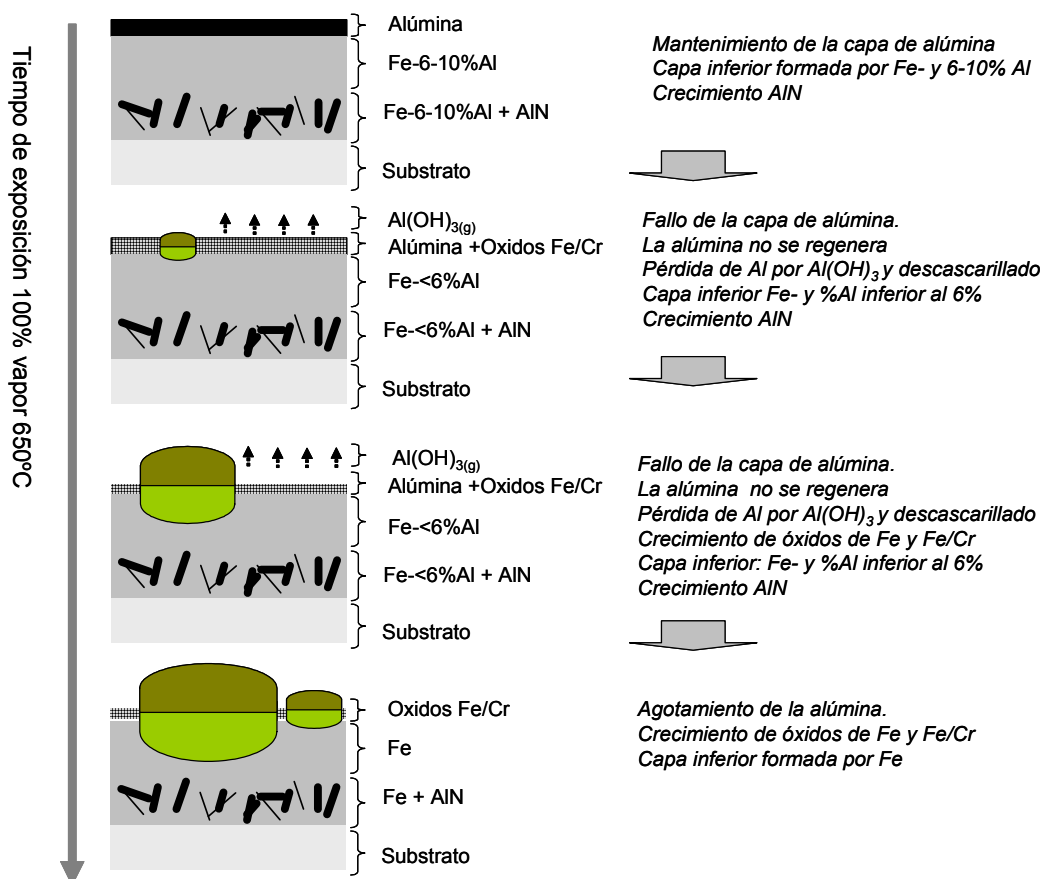


Figura IVd.45. Esquema de la oxidación a 650°C con el fallo de la capa de alúmina- α .

IVd.5.3. INFLUENCIA DEL SUBSTRATO EN EL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA OXIDACIÓN EN VAPOR A 650°C.

En los epígrafes anteriores ha quedado reflejado el efecto beneficioso y altamente protector que la aplicación de recubrimientos basados en aluminuros de hierro ejerce frente a la oxidación en vapor.

Las condiciones experimentales para la obtención de estos recubrimientos se seleccionaron de tal manera que, si bien la continuidad y homogeneidad del recubrimiento queda asegurada, éste tuviera un espesor de unos 3 μm . El ensayar en

vapor un recubrimiento fino tiene por objeto poder hacer que el aluminio del recubrimiento llegue a agotarse en el transcurso de las 1000 horas de ensayo y así advertir diferencias en el comportamiento de las diferentes muestras y su posible fallo.

Para analizar esta dependencia en el comportamiento frente a la oxidación en vapor de las muestras recubiertas hay que razonar el hecho de que la diferencia del comportamiento se debe únicamente al sustrato.

Fijadas las condiciones experimentales, la reproducibilidad del proceso de deposición CVD-FBR es elevada, pero siempre pueden existir muestras en las que el recubrimiento depositado sea más fino que el resto o de peor calidad. En este caso, y al ser el número de muestras a recubrir tan elevado, es casi seguro que en cada sistema de aluminización haya muestras con peor calidad en los recubrimientos, de menor espesor.

Las ligeras diferencias de espesores en los recubrimientos obtenidos no se han traducido en diferencias de comportamiento frente a la oxidación dentro de cada grupo de sustrato, aunque no se puede evitar una ligera dispersión en las curvas gravimétricas obtenidas, en ningún modo indicativo de diferencia en el comportamiento de las muestras recubiertas.

Se ha comprobado que la diferencia de comportamiento lo marca el tipo de sustrato y no el sistema de aluminización utilizado. Por ello, en la figura IVd.46 se ha representado la tendencia de las curvas gravimétricas de oxidación de los cuatro sustratos recubiertos utilizados.

Debido a la gran cantidad de resultados experimentales, se han intentado obtener unas curvas lo más representativas posibles del comportamiento de los sustratos recubiertos durante la oxidación en vapor a 650°C, no introduciendo las muestras que han presentado fallos.

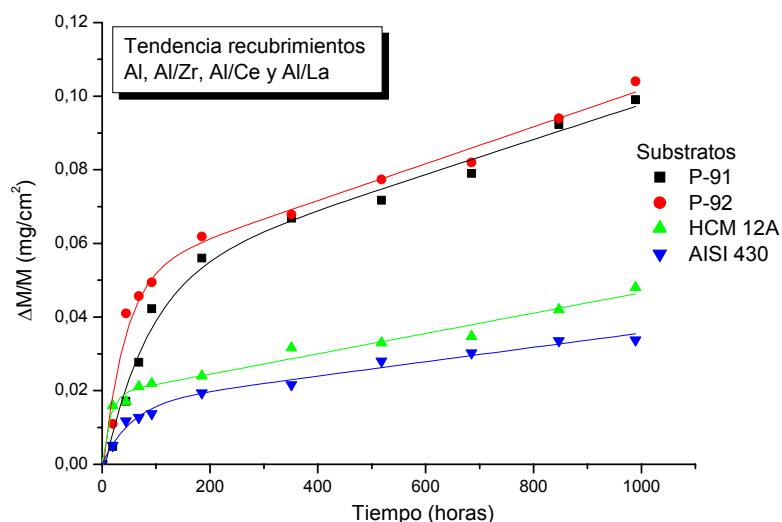


Figura IVd.46. Tendencia general de los substratos P-91, P-92, HCM 12A y AISI 430 recubiertos con aluminio en la oxidación en vapor a 650°C.

En la figura IVd.46 queda reflejada la influencia del substrato en el comportamiento frente a la oxidación de las muestras recubiertas. Al recubrir con aluminio los cuatro substratos, se mejora enormemente el comportamiento frente a la oxidación en vapor, pero se observa que la ganancia de masa relativa en las muestras recubiertas de los substratos HCM12A y AISI 430 es menor que la de las muestras de los aceros P-91 y P-92. Este mejor comportamiento de las muestras de los substratos AISI 430 y HCM12A puede ser debida a la mayor cantidad de cromo en la aleación de estos materiales base. Por otro lado, no se ha observado el fallo de muestras recubiertas cuyos substratos son los aceros HCM12A y AISI 430, pero si en algunas de los substratos P-91 y P-92.

Queda patente por tanto la ligera influencia del substrato en el comportamiento en vapor de los materiales recubiertos:

- En las muestras recubiertas de HCM12A y AISI 430 el grado de oxidación es del orden de tres veces menor que en las de los substratos P-91 y P-92 y no se ha observado en ninguna de las muestras el fallo de la capa de alúmina.
- Es en algunas muestras de los substratos P-91 y P-92 donde ha fallado la capa de alúmina, con el consiguiente aumento de la ganancia de masa en las curvas gravimétricas.

Es de suponer que, la etapa de la formación de la capa de alúmina en los primeros momentos del proceso de oxidación sea independiente del substrato utilizado, ya

que es una interacción del aluminio que forma parte del recubrimiento con la atmósfera de vapor. Pero el mantenimiento de la capa de alúmina si va a ser dependiente del sustrato sobre el cual se haya depositado el aluminio.

La influencia del sustrato en el comportamiento de los recubrimientos puede venir determinada por la cantidad de cromo en el material base, que a su vez se traduce en una diferencia en la cantidad de cromo incorporado en los recubrimientos de aluminuros de hierro obtenidos mediante CVD-FBR. Según se ha estudiado en el apartado IVb.3, correspondiente a los recubrimientos basados en aluminuros de hierro, la cantidad de cromo que se incorpora en el recubrimiento depende del sustrato utilizado:

- Recubrimientos obtenidos sobre los aceros P-91 y P-92. La cantidad de cromo que se incorpora es aproximadamente de 4,5% atómico.
- Al utilizar los sustratos HCM12A y AISI 430 la cantidad de cromo en el recubrimiento es mayor, del 4,8% y 6% atómico, respectivamente.

Diferentes autores han estudiado el efecto beneficioso que tienen pequeñas adiciones de cromo en el comportamiento frente a la oxidación en vapor de aluminuros de hierro [92, 232, 233], ya que incrementan la adherencia de la capa de alúmina al sustrato, evitando así el descascarillado de la película protectora. Por lo tanto, los recubrimientos obtenidos sobre los sustratos HCM12A y AISI 430, al tener mayor cantidad de cromo en su composición, presentan un comportamiento ligeramente superior al de los recubrimientos obtenidos sobre los aceros P-91 y P-92, que se traduce en menores ganancias de masa en las curvas gravimétricas.

Según transcurra el proceso de oxidación, y por lo tanto se produzca la interdifusión del aluminio y hierro, en aquellos sustratos que tengan mayor cantidad en cromo (HCM12A y AISI 430) en la parte inmediatamente inferior a la película de alúmina la cantidad de cromo ha de ser mayor que en el caso de utilizar los aceros P-91 y P-92. De esta manera, el efecto beneficioso del cromo en la mejor adherencia de la capa de alúmina es más acusado en las muestras de los sustratos HCM12A y AISI 430, con el consiguiente menor descascarillado.

Al producirse un menor descascarillado de la capa de alúmina en los substratos HCM12A y AISI 430, el consumo de aluminio para regenerar la capa es menor que en los substratos P-91, y P-92, en cuyos casos, el desprendimiento de la alúmina es posiblemente mayor. Por este motivo las muestras de los aceros HCM12A y AISI 430 no han presentado fallos, no así en las muestras de P-91 y P-92

IVd.6. OXIDACIÓN EN VAPOR A 800°C DE LOS MATERIALES RECUBIERTOS. EXPOSICIÓN DE RESULTADOS.

Una vez analizados y discutidos los resultados correspondientes al proceso de oxidación en vapor a la temperatura de 650°C, se va a estudiar el mismo proceso, pero a la temperatura de 800°C. Cabe suponer que este incremento de temperatura haga que se aumente el proceso de oxidación, pudiendo interpretarse como un ensayo acelerado al de 650°C, con un crecimiento más rápido de las fases oxidadas.

Pero también habrá que tener en cuenta que a la temperatura de 800°C los procesos de difusión tanto de los elementos que forman parte del recubrimiento protector como los del sustrato se verán más favorecidos, pudiendo migrar hacia la superficie elementos de aleación y allí combinarse para dar lugar a nuevos productos de oxidación.

Al igual que en el apartado anterior, se expondrán los resultados obtenidos tras el análisis del proceso de oxidación en vapor a la temperatura de 800°C. Los resultados se van a agrupar en función del material base utilizado, ya que la diferencia entre el comportamiento de los recubrimientos modificados con diferentes RE y sin modificar es independiente del RE adicionado.

IVd.6.1. COMPORTAMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS SOBRE EL ACERO P-91.

En la figura IVd.47 se muestran las curvas gravimétricas más representativas obtenidas tras el ensayo de oxidación durante 1000 horas a 800°C, de las diferentes muestras del sustrato de acero P-91 tras procesos de aluminización simple y modificados con los RE circonio, cerio y lantano.

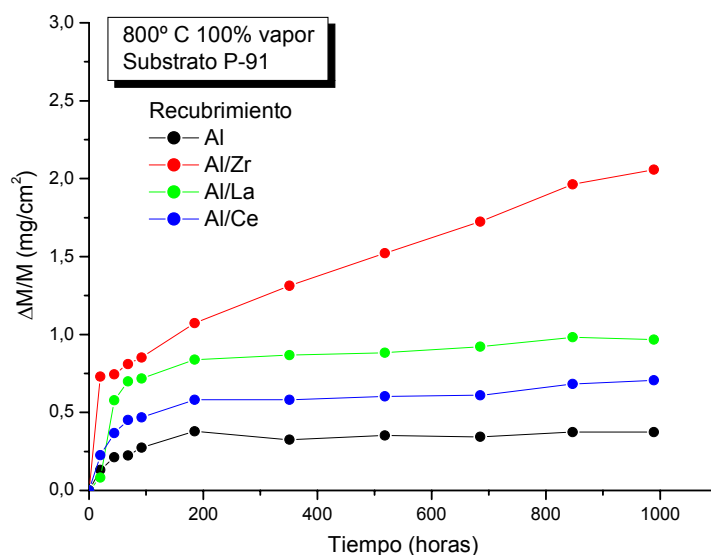


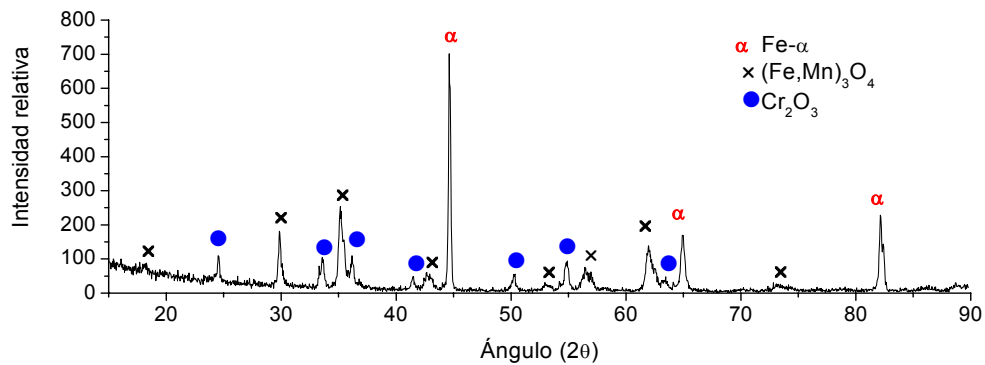
Figura IVd.47. Curvas gravimétricas representativas de la oxidación en vapor a 800°C de los recubrimientos sobre P-91.

En la figura IV.47 se observa cómo la mayoría de las muestras tienen un buen comportamiento tras 1000 horas de ensayo, ya que la ganancia de masa es muy baja a lo largo del tiempo, indicativo de que se ha formado una capa de óxido protector sobre éstas. La ganancia de masa en las muestras que han tenido un mejor comportamiento no superan los 0,70 mg/cm², un valor que comparado con el encontrado a 650°C, menores de 0,10 mg/cm², resulta algo superior. No se han observado diferencias significativas en el comportamiento de las diferentes muestras, recubiertas utilizando los distintos sistemas de deposición, Al, Al/Zr, Al/La y Al/Ce. Por otro lado, hay muestras en que la ganancia de masa ha sido superior, indicativo de un mayor grado de oxidación, llegando a ser el incremento de masa, tras 1000 horas de ensayo, superior a 2,0 mg/cm², como la del sistema Al/Zr representada en la figura.

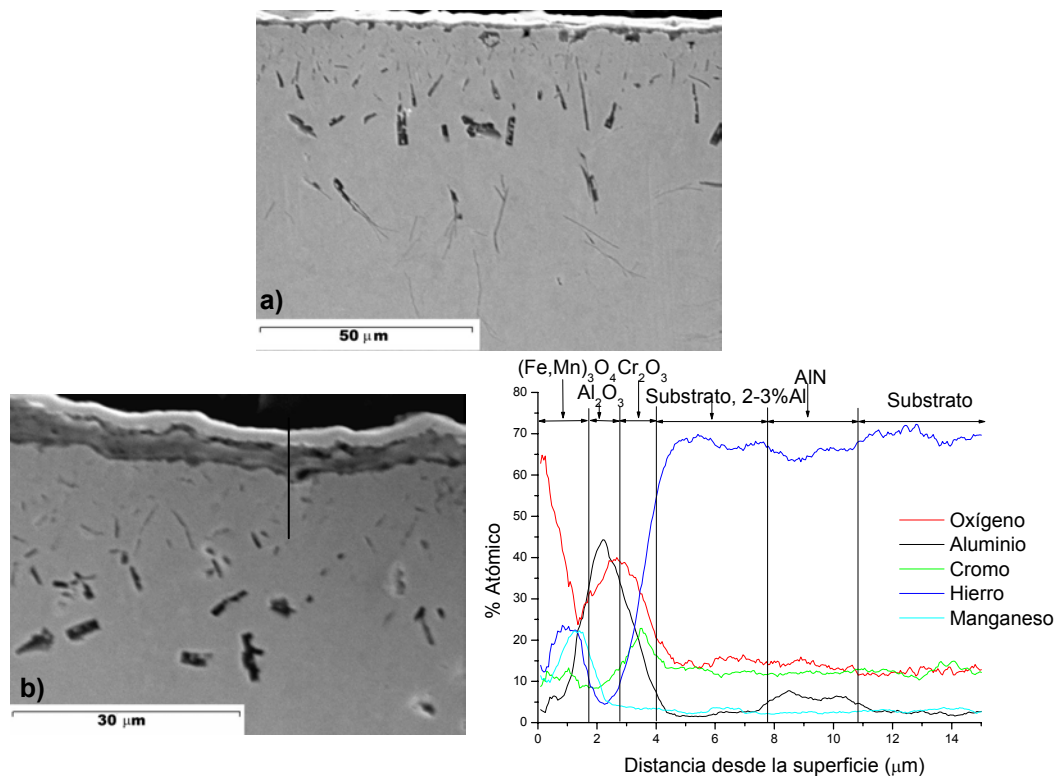
El diferente comportamiento de las muestras a 650°C y 800°C, se ha de asociar a una diferencia en las fases que se forman en el proceso de oxidación, ya que el sustrato y la calidad de los recubrimientos originales son iguales. Las muestras se analizaron mediante las técnicas de DRX y SEM/EDX.

En la figura IVd.48 se muestra el espectro de DRX con ángulo de incidencia normal de una muestra del sistema Al/Ce P-91. El espectro muestra que tras el proceso de oxidación, se han creado dos tipos de óxidos, cuyas reflexiones son características de

óxidos del tipo M_2O_3 y M_3O_4 . Las fases se han determinado que corresponden a la espinela mixta $(Fe,Mn)_3O_4$ y la cromia, Cr_2O_3 . La aparición de estas fases, en comparación con los resultados de $650^\circ C$, puede ser debido a que a la temperatura de $800^\circ C$ se produce una mayor difusión de elementos pudiendo migrar hacia la superficie.



En la figura IVd.49 se presentan las imágenes de dos cortes transversales de muestras oxidadas, uno del sistema Al P-91 y otro de Al/Ce P-91, adjuntando el microanálisis EDX en línea realizado a la muestras A/Ce en P-91.



Ambas muestras presentan un aspecto similar, una zona inicial compacta y adherida a la superficie, que es la capa que protege al sustrato, seguida de una zona con

pequeños precipitados aciculares de AlN, y otra más interna donde estos precipitados son de mayor tamaño.

En la figura IVd.49.b se muestra un análisis EDX en línea realizado perpendicularmente a la película protectora. En la figura se indica la zona de análisis mediante una línea Según el análisis de una muestra del sistema Al/Ce P-91 la capa oxidada es de unas 4 μm de espesor y está compuesta por los elementos manganeso, hierro, aluminio, cromo y oxígeno:

- La primera zona (la exterior) se compone de hierro, manganeso y oxígeno, identificada mediante DRX como la fase $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$.
- La siguiente zona está más enriquecida en aluminio, correspondiente con la zona donde se ha tenido que formar la alúmina.
- La tercera región enriquecida en cromo, formada por la cromia, identificada por DRX.

Por otro lado, la concentración de aluminio en la zona del material base contigua la película exterior no supera el 3% atómico y posiblemente no es suficiente para regenerar la alúmina. Es posible que al haber paso del vapor hasta el sustrato se hayan formado las otras fases oxidadas (cromia y espinales mixta Fe/Mn).

Se ha observado que en la superficie de la capa protectora existen zonas más gruesas, creciendo hacia el exterior del material, como el que se muestra en la figura IVd.50, encontrado en una muestra del sistema Al/Zr P-91. Se expone también el microanálisis EDX en línea realizado al nódulo.

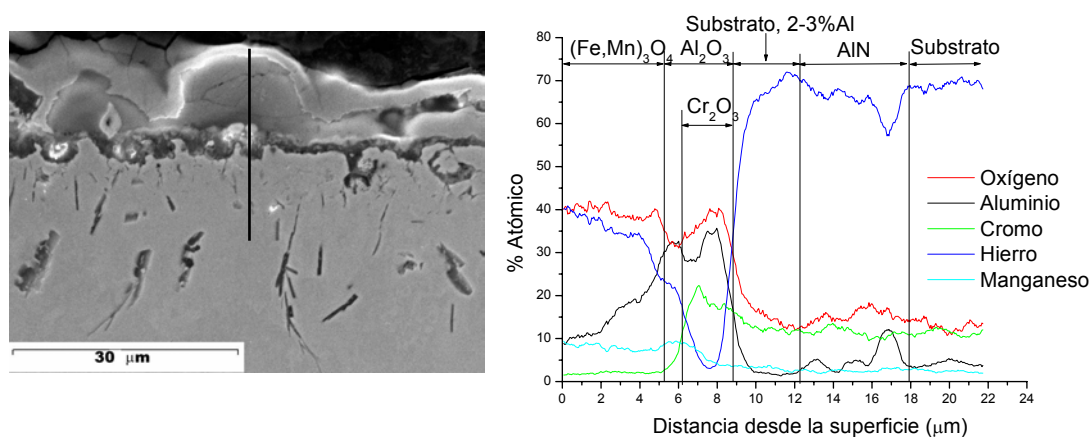


Figura IVd.50. Imagen SEM mostrando un nódulo encontrado en la muestra Al/Zr P-91 oxidada a 800°C en vapor. Análisis EDX en línea

El análisis muestra que el nódulo tiene una composición basada en hierro y manganeso, e incorpora cierta cantidad de aluminio. Se ha de corresponder con la fase $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ con la posible incorporación de aluminio. La zona inferior tiene la misma composición que la zona de la capa protectora, formada por $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Cr_2O_3 , encontrada en el análisis realizado a la muestra anterior, del sistema Al/Ce en el acero P-91.

Por otro lado, en esta muestra oxidada del sistema Al/Zr P-91, en determinadas regiones, se encontraron zonas de fallo de la capa protectora, cuya curva gravimétrica presentó una ganancia de masa superior al resto de las muestras. Un nódulo de fallo queda recogido en la figura IVd.51.

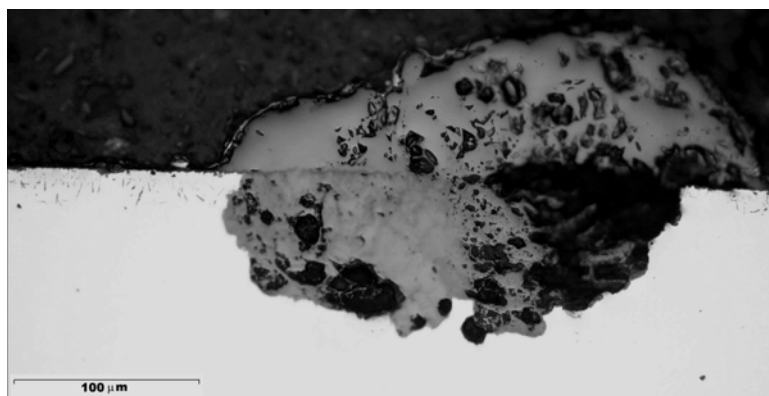


Figura IVd.51. Imagen de MO mostrando una zona de fallo en la capa protectora en la muestra del sistema Al/Zr P-91.

La morfología que presenta el nódulo de fallo es análogo a los encontrados en la oxidación a 650°C. Se diferencian dos zonas muy porosas, cada una de ellas de aproximadamente 100μm de espesor, una creciendo hacia el exterior y otra hacia el interior del material. En esta muestra se realizó el análisis de difracción de rayos X con incidencia de ángulo rasante, figura IVd.52, en el que se identificaron además de las fases $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ y Cr_2O_3 , pequeñas reflexiones asignadas a la espinela Fe_3O_4 . Esta nueva fase encontrada, junto con la espinela mixta Fe/Cr son las formadoras del nódulo de fallo, y como en los casos anteriormente comentados, la exterior está formada por la magnetita, Fe_3O_4 y la interior por la espinela mixta hierro-cromo $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$.

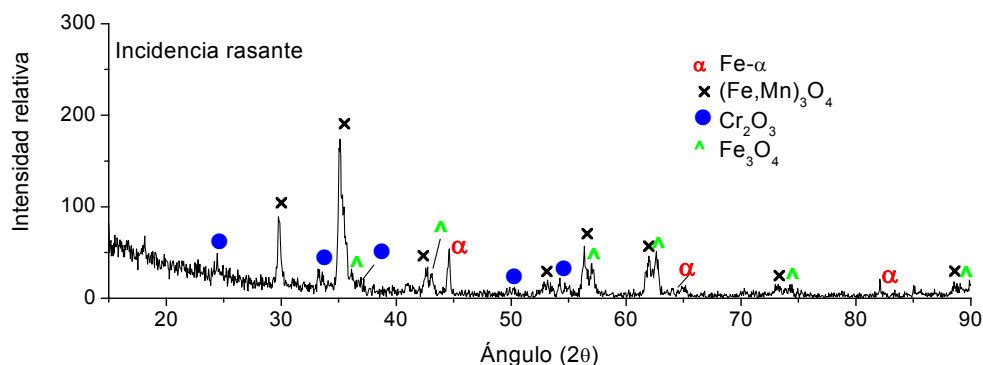


Figura IVd.52. Difractograma en ángulo rasante de la muestra del sistema Al/Zr P-91 oxidada en vapor a 800°C durante 1000 h.

La composición de fases que se obtienen tras la oxidación en vapor a 800°C del sustrato P-91 recubierto con los sistemas de aluminización modificados o no, es más compleja que en el caso de la oxidación a 650°C. Al llevar a cabo el proceso a 800°C, tras 1000 horas, se ha creado una capa protectora compuesta por una capa exterior de $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$, seguida de otras capas de α - Al_2O_3 y Cr_2O_3 . En las zonas donde se produce el fallo, los nódulos están formados principalmente por las fases Fe_3O_4 y $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$. Al igual que sucedía en la oxidación a 800°C de los materiales base, no se aprecia la aparición de la fase Fe_2O_3 en la parte superior de la capa oxidada.

IVd.6.2. COMPORTAMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS SOBRE EL ACERO P-92.

Las muestras cuyo sustrato era el acero P-92 presentan una ganancia de masa superior que las recubiertas del sustrato P-91, al ser ensayadas 1000 horas a 800°C en vapor. La ganancia de masa se produce gradualmente, llegando a un incremento de peso de hasta 22 mg/cm², y al aumentar el tiempo, el grado de oxidación aumenta, indicativo de que se ha perdido la protección de la capa que se haya podido formar en el exterior. En la figura IVd.53 se recogen las curvas gravimétricas de la oxidación más representativas de las muestras recubiertas con cada uno de los sistemas de deposición utilizados, Al, Al/Zr, Al/Ce y Al/La.

A la vista de los resultados, se deduce que las muestras recubiertas sobre el acero P-92 no presentan un comportamiento típico de la formación de óxidos protectores en la superficie del material, ya que la ganancia de masa a partir de las 200 horas de

exposición al vapor se incrementa con el transcurso del ensayo, y no tiene una tendencia parabólica, como sucede al formarse una capa que proteja al material.

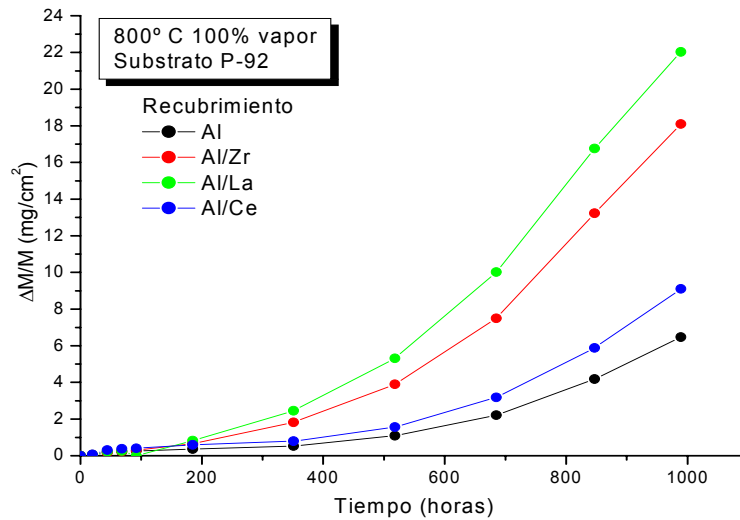


Figura IVd.53. Curvas gravimétricas de oxidación en vapor a 800°C de los recubrimientos sobre P-92.

Con objeto de estudiar la composición de la capa de oxidación, se realizaron análisis de DRX sobre la superficie de las muestras oxidadas, la figura IVd.54 muestra el difractograma realizado en una muestra del sistema Al/Zr P-92

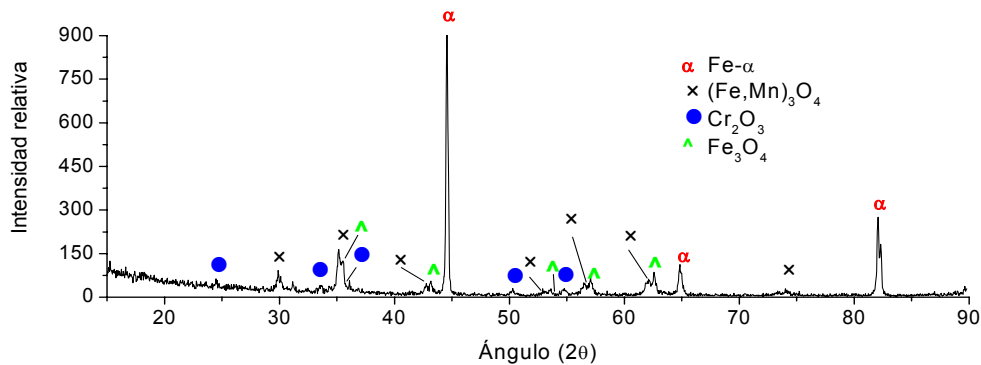


Figura IVd.54. Difractograma de la muestra del sistema Al/Zr P-92 oxidada en vapor a 800°C durante 1000 h.

Se asignan máximos de difracción a las fases Cr₂O₃, (Fe,Mn)₃O₄ y Fe₃O₄, al igual que al material base, hierro-α. La distribución de estas fases queda reflejada en la imagen de la figura IVd.55, en la que se muestra que la superficie está formada por dos regiones bien diferenciadas.

- Una zona recubierta de una película delgada, la capa protectora, y bajo ella una zona con oquedades seguida de otra con precipitados aciculares, posiblemente de AlN.

- La segunda región, sonas de fallo de la película protectora, distinguiéndose en estas regiones dos subcapas, una creciendo hacia el exterior y otra hacia el interior del material base.

Se realizaron microanálisis EDX en ambas zonas, los cuales se presentan también en la figura IVd.55.

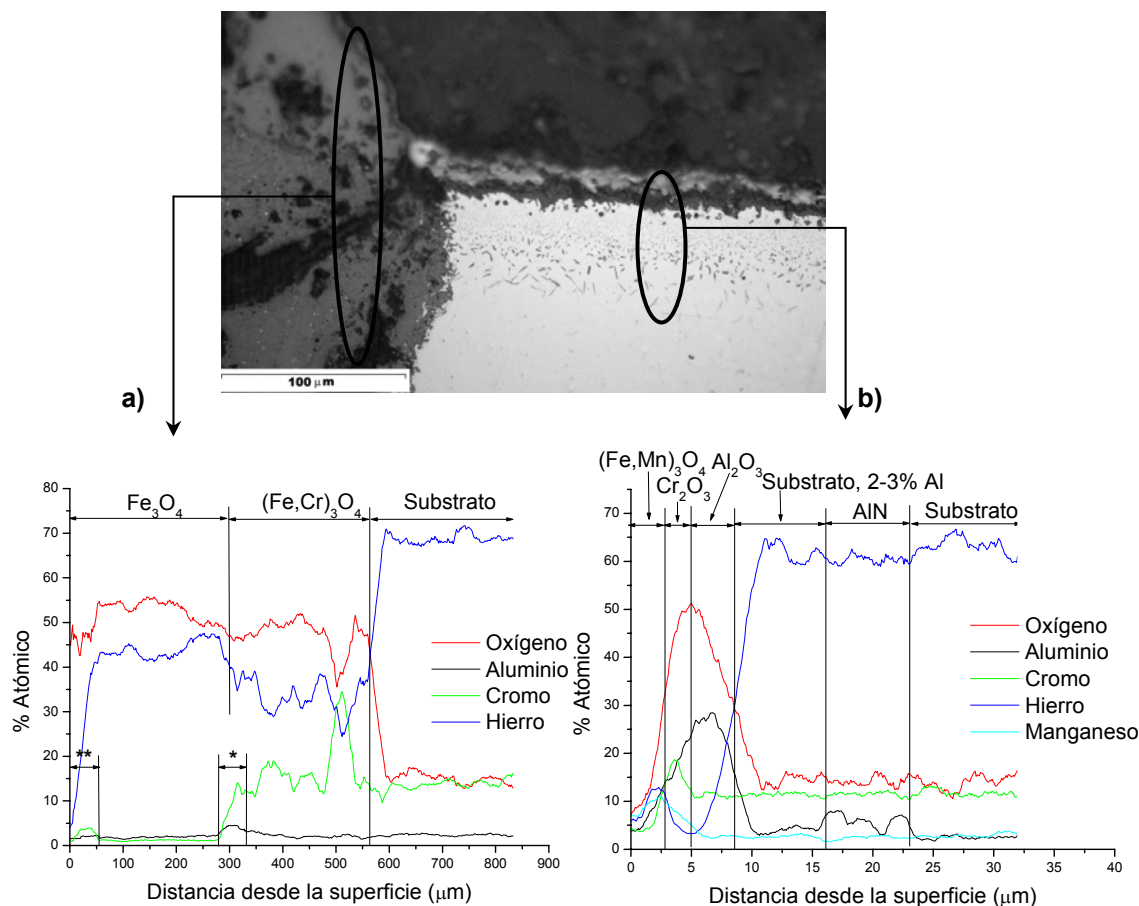


Figura IVd.55. Imagen obtenida por SEM de la muestra Zr/Al P-92 tras 1000 h oxidación en vapor a 800°C. Microanálisis EDX, a) zonas de fallo b) zonas protegidas.

En las zonas en las que la capa de protección se mantiene, la capa tiene un espesor de unas 8 μm, y está formada por una mezcla de fases oxidadas de aluminio, cromo, hierro y manganeso:

- La zona externa en contacto con la atmósfera de vapor presenta una fase oxidada compuesta por hierro y manganeso, que se corresponde con la espinela mixta identificada mediante DRX
- Tras la película de espinela, aparece una región rica en cromo, correspondiente a una capa de cromia.

- Finalmente, y en contacto con el sustrato existe un enriquecimiento en aluminio, que posiblemente se corresponde con la región donde se ha formado la α -alúmina.
- La concentración de aluminio en la zona del material base inferior a la capa de protección es muy baja, inferior al 2-3%. Esta cantidad de aluminio no es lo suficientemente elevada para mantener la integridad de la capa de alúmina. Se distingue también la zona de precipitación de los nitruros de aluminio, a una distancia de la superficie entre 15-23 μ m.

Por otro lado, las zonas de fallo son parecidas a las encontradas en otras muestras recubiertas del sustrato P-91, pero con un espesor mucho mayor, distinguiéndose dos zonas:

- La capa exterior formada por un óxido de hierro, la magnetita Fe_3O_4 identificada por DRX.
- La capa interior presenta un compuesto oxidado de cromo y hierro. Como la cantidad de oxígeno es prácticamente la misma que en la subcapa exterior, la fase oxidada de esta zona es la espinela mixta Fe/Cr, $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$, que presenta el mismo grado de oxidación que el Fe_3O_4 .
- En el microanálisis EDX se distinguen dos regiones, de un pequeño espesor, una en la parte externa, donde la concentración de cromo es ligeramente superior al resto (indicado en la figura IVd.55.a con dos asteriscos), y otra zona, marcada en el análisis con un asterisco, tiene una concentración ligeramente superior en aluminio. En estas regiones, posiblemente se mantengan restos de cromia y alúmina que protegían al material antes de producirse el fallo, y por eso la concentración en esos elementos es mayor..

IVd.6.3. COMPORTAMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS SOBRE EL ACERO HCM12A.

El comportamiento en vapor a 800°C de las muestras recubiertas sobre el acero HCM12A se presenta en la figura IVd.56, donde se han representado las curvas de

variación de masa más representativas de cada uno de los sistemas de deposición evaluados en vapor.

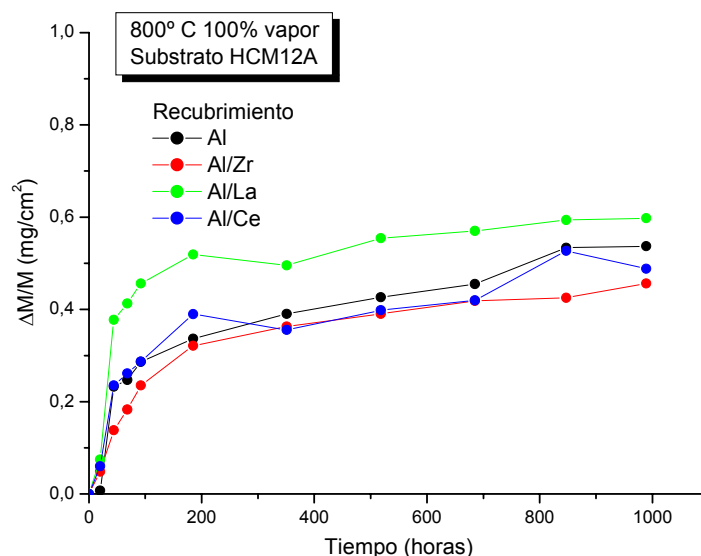


Figura IVd.56. Curvas gravimétricas de oxidación en vapor a 800°C de los recubrimientos sobre HCM12A.

En este caso, la ganancia de masa de las muestras no supera los 0,5 mg/cm², la tendencia de todas las curvas gravimétricas es similar ya que las muestras del acero HCM12A recubiertas presentan un buen comportamiento frente a la oxidación a 800°C; la tendencia de las curvas es de tipo parabólico, lo que indica que sobre la superficie se ha formado un óxido que preserva al material de la oxidación.

Se realizaron análisis de DRX con el objeto de obtener información de las fases que se han formado en el proceso de oxidación. La figura IVd. 57 muestra el espectro de difracción realizado utilizando incidencia de ángulo rasante sobre una muestra oxidada del sistema de deposición Al/Ce sobre el acero HCM12A.

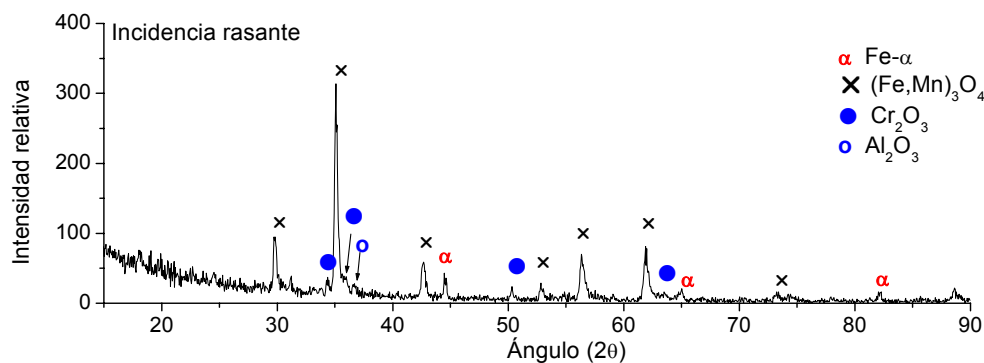


Figura IVd.57. Difractograma de la muestra del sistema Al/Ce HCM12A oxidada en vapor a 800°C y 1000 h. Incidencia rasante.

Las fases que se identifican son, por un lado las correspondientes a la capa exterior, la espinela mixta Fe/Mn, $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$, la cromia, Cr_2O_3 y la alúmina, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y por otro el material base, hierro- α .

Con objeto de asignar la distribución de las fases identificadas mediante DRX se llevó a cabo un análisis de composición mediante SEM/EDX. La figura IVd.58 presenta la imagen y el análisis EDX a través de una línea perpendicular a la capa de oxidación, obtenido en una muestra oxidada del sistema de deposición Al/Ce en HCM12A.

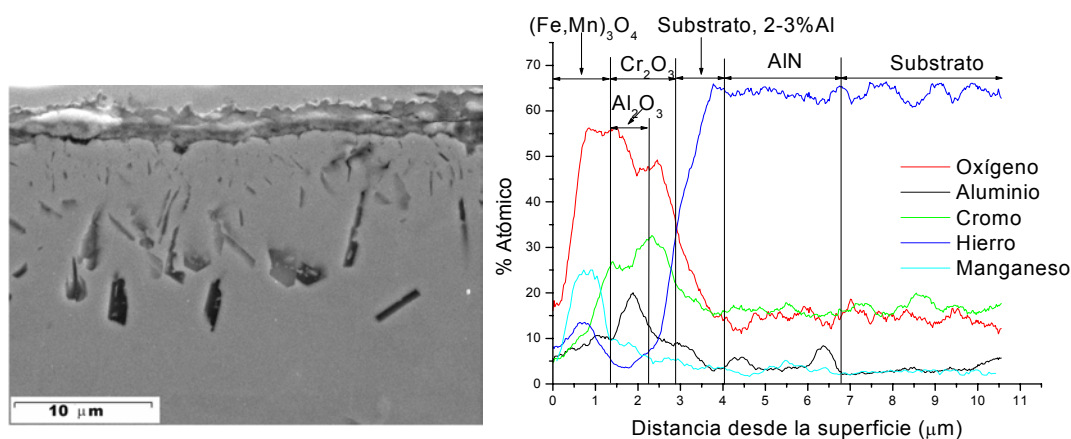


Figura IVd.58. Imagen SEM de la muestra Ce/Al HCM12A tras 1000 h oxidación en vapor a 800°C. Microanálisis EDX.

La capa protectora, de un espesor de 3 μm , está compuesta, al igual que en los casos anteriores, por una zona exterior de espinela mixta Fe/Mn, que puede incorporar también pequeñas cantidades de aluminio en su composición, una segunda zona compuesta por cromia y alúmina. La imagen muestra la capa continua y bien adherida a la superficie, distinguiéndose además, hacia el interior del material base dos zonas, una con pequeños AlN y otra más profunda donde estos precipitados son de mayor tamaño.

Al igual que en el caso de las muestras del acero P-91 recubiertas, se han encontrado regiones donde la capa de protección es considerablemente más gruesa, mostrándose una de estas zonas en la figura IVd.59, la cual se corresponde con el corte transversal realizado a una de las muestras del sistema de deposición Al/La en HCM12A. En la tabla IVd.V se muestra el resultado del análisis EDX puntual, que confirma la composición de estas zonas, se corresponde con la espinela mixta $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ identificada por DRX, en la que se ha incorporado el aluminio.

Tabla IVd.V. EDX puntual en la zona gruesa exterior de la muestra La/Al HCM12A

| <i>Elemento</i> | <i>%Atómico</i> |
|-----------------|-----------------|
| O | 59,3 |
| Fe | 19,5 |
| Mn | 15,4 |
| Cr | 0,7 |
| Al | 5,1 |

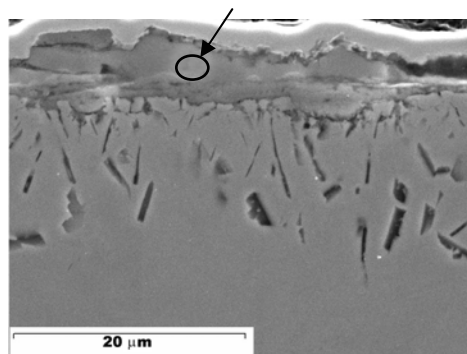


Figura IVd.59. Imagen SEM de un detalle de la muestra La/Al HCM12A tras 1000 h oxidación en vapor a 800°C.

IVd.6.4. COMPORTAMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS SOBRE EL ACERO AISI 430.

Los resultados de la oxidación en vapor a 800°C de los recubrimientos de Al, Al/Zr, Al/La y Al/Ce obtenidos por CVD-FBR sobre el sustrato AISI 430, quedan recogidos en las curvas gravimétricas de la figura IVd.60. Se han representado solamente aquellos que se ha considerado característicos del comportamiento general de cada uno de los sistemas de aluminización.

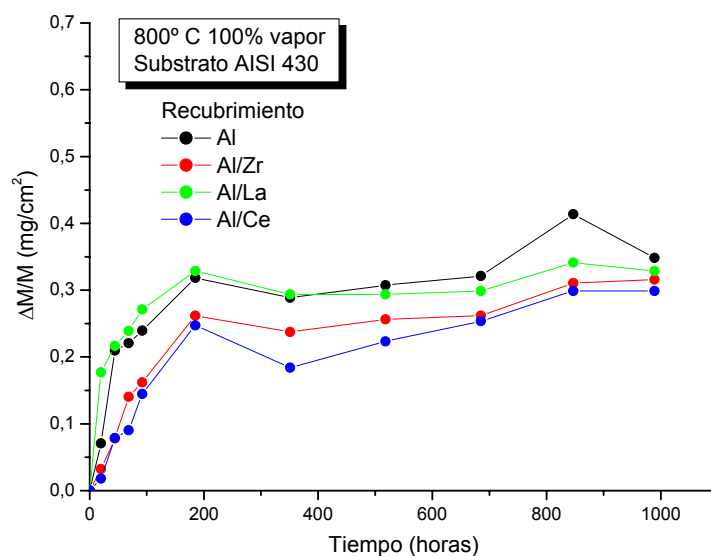


Figura IVd.60. Curvas gravimétricas de oxidación en vapor a 800°C de los recubrimientos sobre AISI 430.

Las curvas gravimétricas de las muestras del acero AISI 430 recubiertas con los diferentes sistemas de aluminización presentan una ganancia de masa del orden de 0,3 mg/cm² hasta las 200 horas de ensayo, seguido de una variación de masa prácticamente constante durante el resto del tiempo, no superando los 0,35

mg/cm². Se deduce por tanto, que los recubrimientos de los diferentes sistemas de aluminización protegen al material de la corrosión en vapor del acero AISI 430 a 800°C, no observándose diferencias significativas en el comportamiento de las muestras recubiertas habiendo utilizado los distintos sistemas de deposición modificada.

Mediante análisis de difracción de rayos X se identifican las fases que componen la capa de protección. La figura IVd.61 presenta el espectro obtenido sobre una muestra oxidada 1000 horas del sistema de deposición Al/La. Al igual que en los casos anteriores, las fases encontradas son, por un lado, los óxidos protectores (Fe,Mn)₃O₄, Cr₂O₃ y α -Al₂O₃ por otro, reflexiones de el material base, hierro- α .

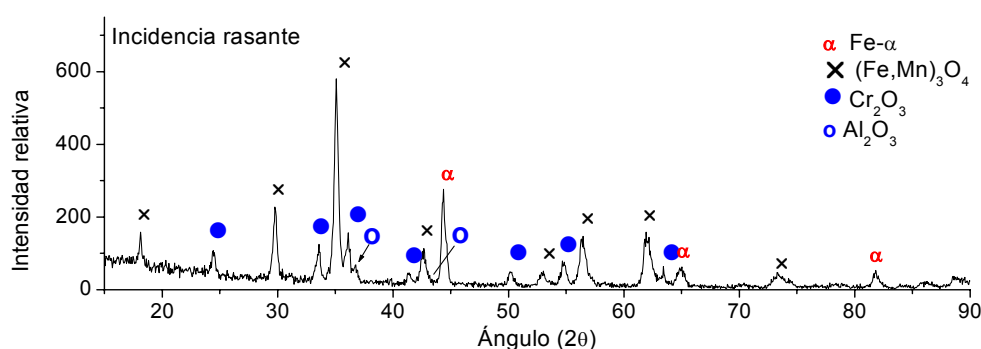


Figura IVd.61. Difractograma en ángulo rasante de la muestra del sistema Al/La AISI 430 oxidada en vapor a 800°C durante 1000 h.

Nuevamente, la distribución de fases se obtiene tras analizarse los resultados obtenidos mediante SEM/EDX. En la figura IVd.62 se muestra la morfología de oxidación de dos de las muestras ensayadas, en la figura IVd.62.a) se presenta una zona en la que la capa tiene un espesor aproximadamente de 5 μ m, encontrada en una muestra del sistema Al/Ce AISI 430.

La imagen obtenida de una del sistema Al AISI 430 (figura IVd.62.b) se observa una fina capa en la superficie del sustrato. Se ha realizado el análisis EDX a la muestra del sistema Al/Ce AISI 430, presentando también en la figura.

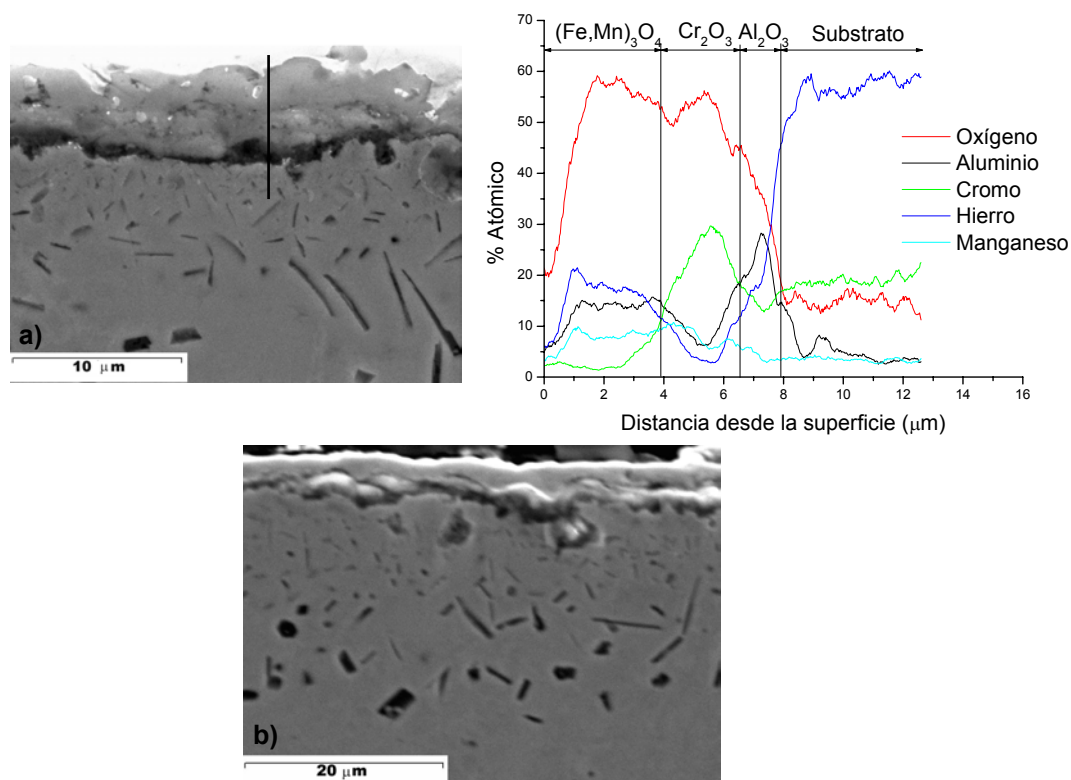


Figura IVd.62. Imágenes obtenidas por SEM de muestras tras 1000 h oxidación en vapor a 800°C. Sistemas a) Al/Ce AISI 430 junto con el microanálisis EDX realizado y b) Al AISI 430.

Como se observa en el análisis en línea, la distribución de fases es igual que en las muestras recubiertas y oxidadas de los otros sustratos:

- La región exterior, con un espesor aproximado de 4 μm, está compuesta principalmente por oxígeno, hierro, manganeso y aluminio. Se corresponde con la fase $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ identificada mediante DRX, en la que se observa la incorporación del aluminio, ya que en el perfil su concentración es de aproximadamente el 15% en esa región.
- En las siguientes 2 μm hacia el interior del material, la composición mayoritaria es oxígeno y cromo, que se asigna a la cromia identificada por DRX.
- En la zona más cercana al sustrato la concentración de aluminio asciende hasta el 30% atómico aproximadamente, lugar donde se encuentra la alúmina, identificada por DRX.

En ambas imágenes se observan también los precipitados de nitruros de aluminio, siendo de mayor tamaño los que se encuentran en zonas interiores del material base.

IVd.7. OXIDACIÓN EN VAPOR A 800°C DE LOS MATERIALES RECUBIERTOS. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

A continuación se van a discutir los resultados obtenidos de la oxidación de los sustratos recubiertos en vapor a 800°C. Estos resultados se van a interpretar tanto desde el punto de vista de su comportamiento en vapor a 800°C y las fases que se forman en el proceso de oxidación, así como desde su comparación con los resultados de la oxidación a 650°C y por otro lado, la significativa mejora en la corrosión en vapor con respecto a los sustratos sin recubrir.

IVd.7.1. VALIDACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS EN VAPOR A 800°C.

Al comparar los resultados de la oxidación en vapor a 800°C de los sustratos sin recubrir con los de las muestras recubiertas, se observa un efecto muy beneficioso asociado a la disminución del grado de oxidación. Esta disminución del grado de oxidación es consecuencia de la formación, en la superficie del sustrato, de una capa de protección frente la oxidación en vapor. Según los resultados expuestos en el apartado anterior, la capa de protección que se genera en los sustratos recubiertos tras 1000 horas de oxidación, se compone de las fases alúmina- α , cromia y espinela mixta Fe/Mn. Esta capa de protección hace que la ganancia de masa relativa de las muestras, tras 1000 horas se vea disminuida considerablemente con respecto a los sustratos sin recubrir. En la tabla IVd.VI se muestra, la ganancia de masa relativa de los sustratos sin recubrir y recubiertos (un valor representativo del comportamiento de todas las muestras ensayadas) y la diferencia entre ambas.

Tabla IVd.VI. Ganancia de masa de los sustratos recubiertos y sin recubrir tras 1000 horas en vapor a 800°C. Diferencia relativa entre ambas.

| <i>Substrato</i> | <i>Ganancia masa mg/cm²</i> | | <i>Diferencia sin/con recubrimiento</i> |
|------------------|--|-------------------|---|
| | <i>Sin recubrir</i> | <i>Recubierto</i> | |
| P-91 | 30,20 | 0,98 | 30 |
| P-92 | 102,11 | 9,10 | 10 |
| HCM 12A | 32,54 | 0,55 | 60 |
| AISI 430 | 0,30 | 0,30 | 0 |

- En los sustratos P-91 y HCM12A, la aplicación del recubrimiento protector basado en aluminuros de hierro con o sin modificar, hace que el grado de oxidación, tras 1000 horas a 800°C en vapor, disminuya enormemente, encontrando que la ganancia de masa relativa es del orden de 30 y 60 veces menor, respectivamente. Esta reducción tan considerable de la ganancia de masa se debe a que, cuando no se recubre el material con aluminio, se forman las fases Fe_3O_4 y $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$, que no protegen al material en la misma medida que las que se forman al aplicar el recubrimiento, alúmina, cromia y espinela Fe/Mn.
- En el sustrato P-92, el grado de oxidación también disminuye, siendo la ganancia de masa unas 10 veces menor, el recubrimiento de aluminio ha ejercido una cierta protección. Sobre este sustrato el problema que se ha observado es que el comportamiento de los recubrimientos no ha sido el adecuado, formándose, en mayor o menor medida y en todas las muestras ensayadas, fases oxidadas menos protectoras por fallo de la capa.
- Por otro lado, el comportamiento a 800°C del acero AISI 430, tanto recubierto como sin recubrir ha resultado muy bueno, siendo la ganancia de masa tras 1000 horas de ensayo del mismo orden de magnitud en ambos casos. Este hecho es debido a que, en ambos casos, en el material recubierto y sin recubrir se forma una capa de protección. Si el sustrato está sin recubrir la película protectora está formada por cromia y espinela mixta Fe/Mn; al aplicar un recubrimiento de aluminio, tras 1000 horas de ensayo la capa de protección está compuesta por alúmina, cromia y espinela Fe/Mn.

IVd.7.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS OXIDADOS EN VAPOR A 800°C.

Como se ha comprobado en la exposición de resultados, las muestras recubiertas que han presentado un mejor comportamiento frente a la oxidación en vapor a 800°C son las de los sustratos P-91, HCM12 A y AISI 430, observándose en todas una ganancia de masa más acusada en las primeras 200 horas, para mantenerse prácticamente constante el resto del ensayo, curvas características de una cinética de oxidación de tipo parabólico, e indicativo de la formación de una película de óxido protector. En la figura IVd.63 se representa el comportamiento más representativo

de las muestras recubiertas de cada uno de estos tres sustratos, P-91, HCM12A y AISI 430.

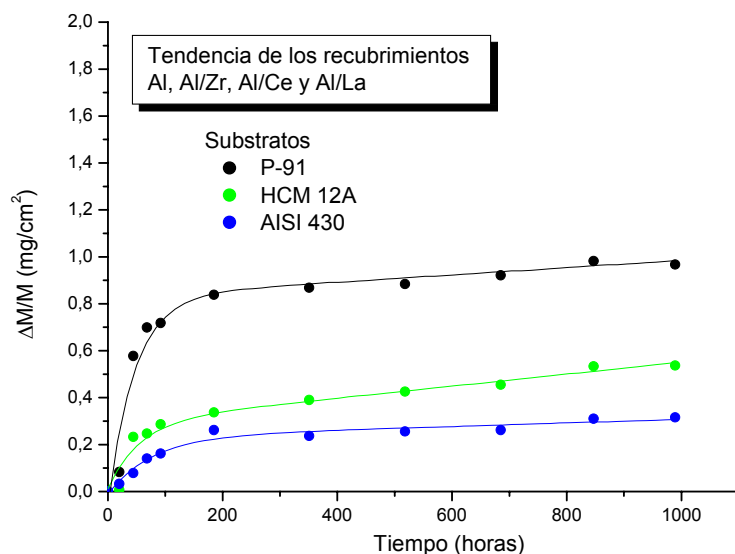


Figura IVd.63. Tendencia general de los sustratos P-91, HCM12A y AISI 430 recubiertos con aluminio en la oxidación en vapor a 800°C.

La cinética de oxidación más lenta la presenta el acero AISI 430 recubierto, seguido del acero ferrítico-martensítico HCM12A. Por otro lado el comportamiento del acero P-91 en vapor a 800°C tiene una mayor ganancia de masa en las primeras 200 horas de ensayo, para posteriormente mantenerse prácticamente constante.

Por el contrario, la aplicación de recubrimientos basados en aluminuros de hierro tanto sin modificar como modificados con RE, sobre el sustrato P-92 no ejercen el mismo efecto beneficioso que en los sustratos P-91, HCM12A y AISI 430, ya que las curvas gravimétricas que se obtienen, si bien presentan una ganancia de masa hasta 10 veces inferior al sustrato sin recubrir, no presentan una cinética de tipo parabólico hasta las 1000 horas, si no que la ganancia de masa aumenta con el tiempo de exposición al vapor. En la figura IVd.64 se compara el comportamiento representativo de las muestras de P-92 recubiertas con las de los otros tres sustratos.

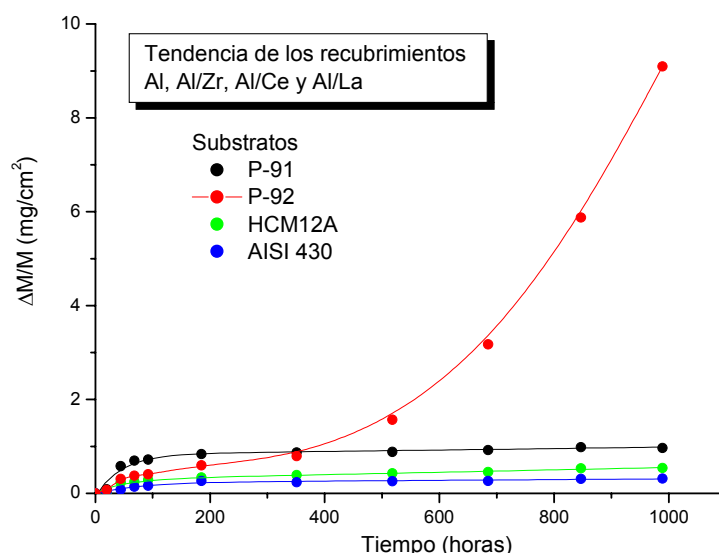


Figura IVd.64. Tendencia general de los sustratos P-91, P-92, HCM12A y AISI 430 recubiertos con aluminio en la oxidación en vapor a 800°C

Como se observa en la figura IVd.64, hasta las 350 horas de ensayo de oxidación, el comportamiento del sustrato P-92 recubierto con aluminio, es similar al de los otros tres sustratos, indicativo de que las fases que se forman hasta las 350 horas son protectoras. Pero a partir de las 350 horas la ganancia de masa se dispara, llegando a registrar una ganancia de masa de 9 mg/cm². Esta tendencia es indicativa de la formación de óxidos porosos y no protectores, que permiten el paso de oxígeno hasta el material base y continuar con la oxidación.

Esta diferencia en el comportamiento en vapor de los materiales recubiertos, es decir, la mayor o menor acción protectora que ejerza la capa que se forma en la oxidación a 800°C, va a ser función de dos factores fundamentales:

- La cantidad de aluminio disponible, para poder regenerar la capa protectora de alúmina, que durante el proceso de oxidación se va degradando, sobre todo debido al descascarillado.
- El material base utilizado y sobre todo de la cantidad de cromo que contenga cada acero. La diferencia en la cantidad de cromo en la aleación puede hacer que la capa de cromia que se forma con el transcurso del tiempo de oxidación ejerza su efecto protector en mayor o menor extensión.

Todos los recubrimientos han sido obtenidos en las mismas condiciones experimentales (550°C, relación de gases HCl/H₂ = 1/20 y tiempo de deposición de

60 minutos), y como se ha calculado en el apartado IVd.5.1, el espesor medio de todos los recubrimientos es aproximadamente de 3 μm (para los cuatro sustratos utilizados y los RE circonio, lantano y cerio). Por otro lado, no se ha observado alguna diferencia significativa en el comportamiento de las muestras recubiertas con los distintos sistemas de deposición, Al, Al/Zr, Al/La y Al/Ce, debido principalmente a que estos RE no se incorporan en el recubrimiento, sino que modifican la atmósfera de reacción CVD.

Tal y como se ha comprobado en la exposición de los resultados experimentales, la composición de la capa de protección tras las 1000 horas de oxidación en vapor a 800°C, es la misma en los cuatro sustratos recubiertos. Esta capa está formada por alúmina, cromia y espinela Fe/Mn. En la figura IVd.65 se presenta un esquema en el que se resume la morfología obtenida tras la oxidación de los sustratos recubiertos.

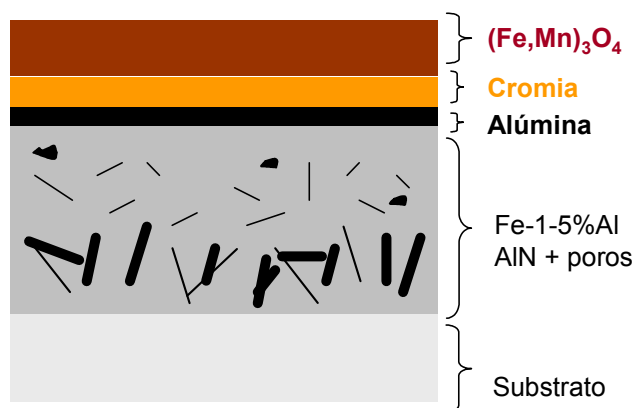


Figura IVd.65. Esquema de la distribución de fases en las zonas protegidas tras la oxidación en vapor a 800°C de recubrimientos de aluminio modificados o no con RE.

La capa de la espinela mixta Fe/Mn (la cual puede incorporar aluminio en su composición) se encuentra en la parte exterior, en contacto con la atmósfera de vapor, seguido de una zona donde se alojan las fases cromia y α -alúmina. En la mayoría de los microanálisis EDX realizados, contigua a la capa de la espinela mixta se encuentra la de cromia, como se ha representado en la figura IVd.65. La alúmina se encuentra, finalmente, en la parte inferior de esta película protectora, en contacto con el sustrato. En los casos analizados no se ha encontrado la misma disposición de las capas de alúmina y cromia; probablemente la distribución de la cromia y la alúmina viene determinada por la calidad de la capa de alúmina y su capacidad de

regeneración (a través del aluminio disponible en la zona del sustrato inmediatamente inferior) y la cantidad de cromo del material base. La combinación de estas tres capas, $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ / Cr_2O_3 / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ son las que aportan la resistencia contra la oxidación en vapor tras las 1000 horas.

Contigua a la capa de protección aparece una zona con pequeños precipitados de AlN seguida de otra interna, donde los precipitados han crecido considerablemente. La cantidad de aluminio en la zona inmediatamente inferior a la capa protectora es determinante para poder regenerar o no la capa de alúmina. En todos los casos, los análisis EDX muestran que la cantidad de aluminio es muy baja, no superando el valor del 2-3% atómico. Esta cantidad baja de aluminio no asegura la integridad y regeneración continua de la capa de alúmina; este es el motivo, por el cual posiblemente se produzca la aparición de otras fases oxidadas, cromia y espinela mixta, tal y como se discutirá a continuación.

IVd.7.2.1. Diferencia con las capas de protección a 650°C.

Al oxidar durante 1000 horas los recubrimientos de aluminio obtenidos bien mediante aluminización simple o modificada con circonio, lantano o cerio, de un espesor de 3 μm a 800°C en vapor, la composición de la capa de protección es diferente a la encontrada en la oxidación a 650°C. Tras 1000 horas de ensayo, cuando la temperatura es 650°C, solamente se forma la capa de α -alúmina en la superficie del sustrato. Pero cuando la temperatura es mayor, se produce la aparición de otras dos fases, las espinelas Fe/Mn (en la que puede haberse incorporado aluminio) y la cromia. Por otro lado, esta diferencia en las fases obtenidas hace que las curvas gravimétricas a 800°C presenten una ganancia de masa relativa del orden de diez veces superior que las curvas a 650°C (en las muestras que no han fallado durante el ensayo de oxidación). Este incremento en la ganancia de masa de aproximadamente 10 veces entre las muestras de 650°C y 800°C, es debido al mayor grado de oxidación que se produce a 800°C. Este mayor grado de oxidación viene asociado a la aparición de diferentes fases protectoras a 800°C tras las 1000 horas, sobre todo a la aparición de la espinela mixta Fe/Mn.

La espinela mixta Fe/Mn se puede considerar como un óxido con un acusado carácter protector, pero no tanto como los óxidos Al_2O_3 y Cr_2O_3 , ya que el espesor de la zona donde se aloja esta espinela Fe/Mn es fina, pero no tanto como la película que forman la cromia o la alúmina. Por otro lado, la aparición de pequeños módulos con una composición correspondiente a la espinela Fe/Mn, que hace que se incremente el aumento de masa, pero manteniendo la integridad de las capas de protección.

Esta diferencia en la composición de la capa exterior, que entre los resultados de la oxidación a las dos temperaturas se produce, es consecuencia directa del incremento de la velocidad en los procesos de difusión al aumentar la temperatura del ensayo desde 650°C hasta 800°C.

- Por un lado, el aumento de la temperatura, hace que la difusión del aluminio hacia el interior del sustrato sea más rápida. Como consecuencia de ello, a la temperatura de 800°C, la cantidad de aluminio en la zona inferior a la capa de alúmina que se forma se agotará antes que a 650°C, haciendo que la capa de alúmina deje de regenerarse a tiempos de oxidación más cortos. Mediante el programa informático DICTRA se ha obtenido la difusividad del aluminio a las temperaturas de 650 y 800°C utilizando la base de datos MOBB 2. En la tabla IVd.VII se muestran los valores de las difusividades del aluminio en una aleación de estructura cristalina ferrítica y de composición Fe/30Al, simulando la composición del hierro- α con el 30% de aluminio en solución sólida.

Tabla IVd.VII. Coeficientes de difusión a 650 y 800°C del Al para una aleación tipo Fe/30Al.

| <i>Elemento</i> | <i>$D_{650^\circ\text{C}}$ (m^2/s)</i> | <i>$D_{800^\circ\text{C}}$ (m^2/s)</i> |
|-----------------|--|--|
| Aluminio | $1,644 \cdot 10^{-16}$ | $6,67 \cdot 10^{-15}$ |

A la temperatura de 800°C, la difusividad del aluminio en una aleación Fe/30Al, es del orden de cuarenta veces superior a la tabulada para la temperatura de 650°C. Con lo cual, la cantidad de aluminio en la zona inferior a la capa de alúmina se agota en tiempos de oxidación menores si la temperatura es de 800°C, tal y como se ha comprobado al analizar los

resultados experimentales. Tras 1000 horas de oxidación, a la temperatura de 650°C, la cantidad de aluminio en la región exterior del sustrato oscilaba entre 6-8%, mientras que si la temperatura asciende a 800°C, esta cantidad se ve disminuida, no superando el 3% atómico, insuficiente para mantener la integridad estructural de la capa.

- Por otro lado, se incrementa también la velocidad de difusión de los elementos cromo y manganeso, haciendo que migren hacia la superficie del sustrato más rápidamente que a 650°C, con lo que se puede crear una acumulación de estos elementos en la parte inferior a la capa de alúmina. Recordando los valores de las difusividades del cromo y manganeso en una aleación Fe/10Cr/0,5Mn, tanto a 650 como a 800°C, expuestos en la tabla IVd.I, la difusión del cromo se incrementa en más de cuarenta veces, y la del manganeso en más de treinta.

Además y debido al aumento de la difusión de los elementos a 800°C, tanto del recubrimiento basado en aluminuros de hierro hacia el interior como de los elementos de aleación de los sustratos hacia el exterior, hacen que se den las condiciones para que, al agotarse el aluminio en la región inferior a la capa de alúmina, haya en esa zona, una cantidad de elementos como el cromo y el manganeso suficiente como para formar las fases cromita y espinela mixta al entrar en contacto con la atmósfera de vapor. Por el contrario, a la temperatura de 650°C, debido a que los procesos de difusión son más lentos, la capa de alúmina se mantendrá durante más tiempo, ya que la cantidad de aluminio en la parte superior del sustrato y en contacto con la película de alúmina se mantiene por más tiempo, pero, al agotarse ésta y fallar la capa de alúmina, los productos de oxidación que se forman no son tan protectores (magnetita y espinela mixta Fe/Cr), ya que en la superficie del sustrato la cantidad de elementos como cromo y manganeso no es suficiente (la difusión a 650°C está menos favorecida) para formar fases más protectoras como la cromita y la espinela mixta Fe/Mn.

IVd.7.2.1.1. Formación de la alúmina.

Al entrar en contacto los sustratos recubiertos con la atmósfera de vapor a la temperatura de 800°C, la primera fase que se forma es la α -alúmina. Tal y como se

ha explicado, en los aceros ferrítico-martensíticos y el inoxidable ferrítico recubiertos mediante CVD-FBR, la protección frente a la corrosión en vapor la ejerce la capa de alúmina que se forma siempre y cuando haya cantidad suficiente de aluminio para regenerarse. Ya se ha comentado que la degradación de esta capa se deba fundamentalmente al descascarillado, pero también se puede perder aluminio por formación de compuestos volátiles de aluminio. Si debajo de la capa de alúmina hay aluminio, este descascarillado y evaporación no afecta a la integridad de la capa, ya que se regenera a medida que se degrada, pero si la cantidad no es suficiente (cantidades menores del 6-8% atómico de aluminio) no se puede reponer la película protectora, y por lo tanto la atmósfera de vapor tendrá más facilidad para entrar en contacto con el sustrato y formarse otras fases oxidadas.

A la temperatura de 650°C, el tiempo que es estable la capa de alúmina es mayor que a 800°C, ya que, debido a que la difusión del aluminio es más lenta, la cantidad de aluminio se va agotando más lentamente. Pero, la ventaja que presenta el comportamiento a 800°C frente a 650°C es que si bien, la capa de alúmina falla antes, los productos de oxidación que se forman son protectores (cromia y espinela Fe/Mn), y no como a 650°C, cuyos productos de corrosión no protegen al material base.

De la misma manera que en la oxidación a 650°C, a 800°C la alúmina y el resto de posibles productos de oxidación son muy estables. En la tabla IVd.VIII se muestran los valores de las energías libres de formación de los compuestos que, según Thermo Calc, se forman en el equilibrio en las condiciones de oxidación en atmósferas 100% vapor a 800°C. (figura IVd.40). Estas fases son la alúmina y las espinelas mixtas Al/Fe y Fe/Cr.

Tabla IVd.VIII. $\Delta G_{f, 800^\circ\text{C}}$ (kJ/mol) de la alúmina y las espinelas mixtas Fe/Cr y Fe/Al

| <i>Compuesto</i> | <i>$\Delta G_{f, 800^\circ\text{C}}$ (kJ/mol)</i> |
|---------------------------|--|
| Al_2O_3 | -1791 |
| Al_2FeO_4 | -2186 |
| Cr_2FeO_4 | -1702 |

La alúmina ha de ser el óxido que tenga una cinética de formación más rápida, para que los otros tres compuestos no aparezcan, al ser la película de alúmina una barrera al paso del oxígeno hacia el sustrato.

IVd.7.2.1.2. Formación de la cromia.

La aparición del Cr_2O_3 entre los productos que se forman tras 1000 horas de oxidación en vapor es una de las principales diferencias en el comportamiento de las muestras recubiertas a 650°C y 800°C . Ya se ha comentado que esta formación es debida posiblemente a dos motivos fundamentales:

- Por un lado, el incremento de la cantidad de cromo en la superficie del sustrato, consecuencia del aumento de la difusión de este elemento de 800°C con respecto a 650°C .
- Por otro lado, el fallo de la capa de alúmina, que permita entrar en contacto la atmósfera de vapor con el sustrato.

Al entrar en contacto el vapor con el sustrato, que tiene una cantidad de cromo en la superficie más elevada que a 650°C , se forma la cromia, que es una fase también protectora.

Existe una cantidad mínima, crítica, de cromo en la parte externa del sustrato como para que, al fallar la capa de alúmina, sea la de cromia la que se forme. Según un estudio realizado con el programa Thermo Calc, las fases estables en un sistema Al/Fe/Cr en una atmósfera de 100% vapor varía en función de la cantidad de cromo en el sistema. En este estudio se intentan representar las fases estables del sistema Al/Fe/Cr/100% vapor cuando se varía la fracción de cromo. La figura IVd.66 muestra el gráfico obtenido.

En la figura se observa claramente que las fases estables cuando la cantidad de cromo es baja, inferior a fracciones de cromo de 0,55, son la α -alúmina y las espinelas mixtas Fe/Cr y Al/Fe. Estas son las fases estables en un sistema de oxidación en vapor correspondiente a una aleación tipo Fe/10Cr y cantidades de aluminio suficiente para formar la capa de alúmina, las mismas que se han obtenido en la simulación de la figura IVd.18.

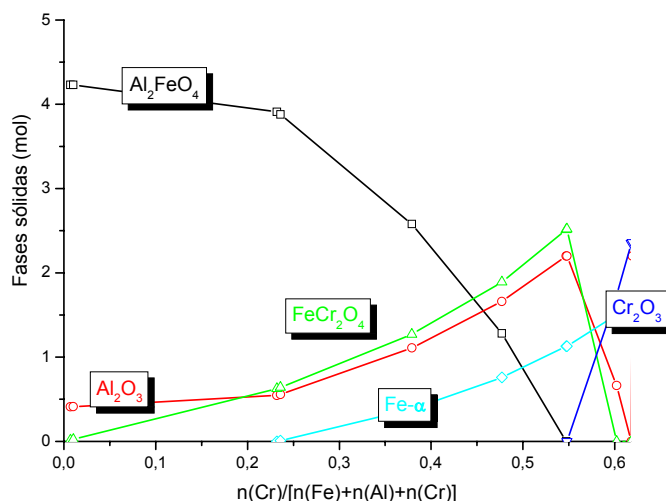


Figura IVd.66. Fases estables en función de la fracción de Cr en el sistema Al/Fe/Cr/100% vapor.

A medida que se incrementa la cantidad de cromo en el sistema, la proporción de la espinela Al/Fe disminuye, aumentando la de α -alúmina y la espinela mixta Fe/Cr; aparece también una nueva fase, hierro- α . Cuando la fracción de cromo llega a 0,55 se produce la desaparición de la espinela Al/Fe y disminuyen drásticamente las fases Al₂O₃ y FeCr₂O₄, comenzando la formación del óxido de cromo Cr₂O₃. A partir de esa fracción de cromo, la cromia es estable en el sistema, y a fracciones de cromo 0,6 las fases α -alúmina y espinela mixta Fe/Cr desaparecen, siendo la única fase oxidada estable la cromia.

A la vista de estos resultados se puede suponer que, cuando la concentración en la superficie sea superior a la fracción en cromo de 0,55 la formación de la cromia será favorable. Esta es pues la cantidad de cromo que tiene que tener la superficie de sustrato cuando no se produzca la regeneración de la capa de alúmina, y así al entrar en contacto el oxígeno con el sustrato, sea la fase protectora Cr₂O₃ la que se forme, y no otras menos protectoras como el Fe₃O₄ y el (Fe,Cr)₃O₄.

Esta cantidad de cromo se alcanza en la superficie del sustrato debido a que la difusión de cromo a 800°C es suficiente como para que se alcance la fracción de cromo crítica para que la cromia sea estable. Aunque la composición en cromo de los sustratos es la misma en los procesos de oxidación a 650°C y 800°C, solamente se forma la cromia a la temperatura de 800°C, debido a la mayor difusividad del cromo, que hace que en la zona inmediatamente inferior a la alúmina, se alcance la

concentración mínima para la formación de la cromia, no siendo suficiente en el proceso a 650°C.

Esta mínima concentración de cromo se alcanza debido a que, mientras que la capa de alúmina es estable, actúa, a parte de como protección frente a la oxidación, como barrera de difusión para el cromo que difunde, acumulándose así en la zona inferior a la alúmina y alcanzando la concentración mínima para la formación de la cromia cuando comience la degradación de la capa de alúmina.

IVd.7.2.1.3. Formación de la espinela (Fe,Mn)₃O₄.

Al que en el proceso de formación de la cromia, la espinela mixta Fe/Mn se forma tras la difusión del manganeso hacia el exterior, y posterior oxidación del hierro y manganeso al entrar en contacto con el de vapor, al fallar la alúmina. Se ha comprobado experimentalmente que ésta admite la incorporación de aluminio.

Se ha realizado un estudio termodinámico, con el objeto de obtener información sobre la estabilidad de las diferentes especies en función de la cantidad de manganeso en el sistema Al/Cr/Fe/Mn, introduciendo una atmósfera de 100% vapor y cantidades de hierro y cromo correspondientes a una aleación tipo Fe/10%Cr; la cantidad de aluminio que se ha introducido en la simulación es baja, con el fin que la α -alúmina no sea estable a esas concentraciones de aluminio (ya que se supone que la espinela Fe/Mn se forma ya cuando comienza a desaparecer la alúmina). La figura IVd.66 recoge el diagrama obtenido tras la simulación.

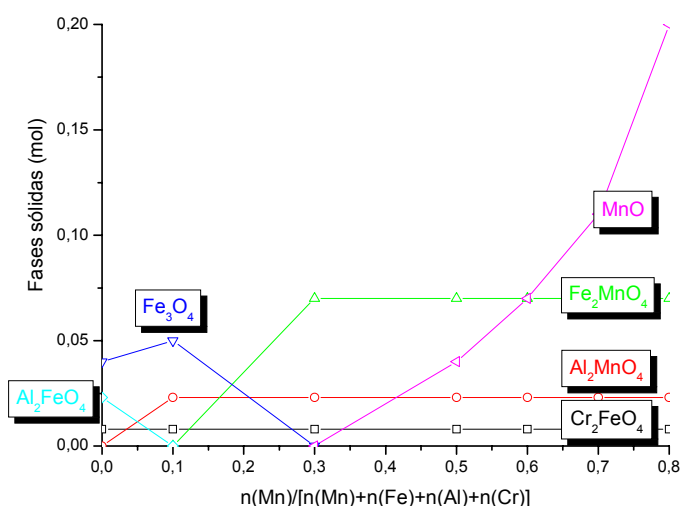


Figura IVd.66. Fases estables en función de la fracción de Mn en el sistema Al/Fe/Cr/Mn/100% vapor.

El diagrama de la figura IVd.66 muestra que, excepto la espinela Fe/Cr que se mantiene constante, la espinela Al/Fe y la magnetita desaparecen, al aumentar la fracción de manganeso hasta fracciones de 0,1 y 0,3 respectivamente:

- La fracción de manganeso de 0,1 es el punto en que la fase Al_2FeO_4 deja de ser estable en el sistema y aparece la espinela Fe_2MnO_4 . Por otro lado, es a esa fracción de manganeso a partir de la cual la fase Al_2MnO_4 presenta su máxima concentración, manteniéndose constante para fracciones de manganeso mayores.
- Al alcanzar la fracción de manganeso 0,3 la fase magnetita desaparece, siendo estable el óxido de manganeso y alcanzando la fase Fe_2MnO_4 su máxima concentración, siendo constante a fracciones de manganeso superiores.

Fracciones en manganeso superiores a 0,1 son las necesarias para que se forme la espinela mixta Fe/Mn. Por lo tanto, durante el transcurso del ensayo de oxidación a 800°C , la difusión de manganeso hacia la superficie del sustrato ha de ser suficiente como para que, cuando no se regenere la capa de alúmina, la fracción de manganeso en esa región sea mayor que 0,1 y se forma la espinela Fe/Mn.

Como la capa de alúmina ejerce de barrera de difusión del manganeso, permite la concentración de este elemento en la superficie del sustrato debajo de esta capa protectora, llegando a una concentración necesaria para que se forme la espinela Fe/Mn al fallar la capa de alúmina.

IVd.7.2.2. Composición de las zonas de fallo.

En la exposición de resultados, se ha observado que en las muestras recubiertas del sustrato P-92 y en algunas del P-91, tras la oxidación, existen zonas de fallo, donde se forman óxidos menos protectores. Suponiendo que el recubrimiento de aluminuro de hierro depositado era continuo, homogéneo y con un espesor de aproximadamente de $3\ \mu\text{m}$ la aparición de fases menos protectoras Fe_3O_4 y $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ es consecuencia de la degradación de la capa de protección, que a la temperatura de 800°C tras 1000 horas está formada por alúmina, cromia y espinela mixta Fe/Mn.

Tras el progresivo agotamiento de la capa de alúmina, son las otras fases protectoras $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$, y Cr_2O_3 las que protegen a los materiales de la oxidación en vapor, siempre y cuando sean lo suficientemente compactas y se puedan regenerar, ya que estas capas también sufren degradación por descascarillado, y en especial, la cromia sufre procesos de volatilización de hidróxidos de cromo (tal y como se explicó en el apartado IVd.3.1.2).

La cromia y espinela mixta Fe/Mn que se forman al deteriorarse la capa de alúmina, en un primer momento son protectoras ya que hay suficiente cantidad de cromo y manganeso como para regenerarse, porque la alúmina actúa de barrera de difusión creando la concentración de cromo y manganeso. Pero con el transcurso del tiempo, los átomos de cromo y manganeso alojados en la parte exterior se agotarán paulatinamente, pudiendo no ser suficiente la cantidad de cromo y manganeso que difunde como para mantener la integridad estructural de las capas.

Se ha comentado que el fallo y la pérdida de protección se produce en muestras recubiertas del sustrato P-91 y, sobre todo, en el acero P-92, donde todas las muestras ensayadas habían fallado tras 1000 horas de oxidación a la temperatura de 800°C . Debido a que la aleación en cromo de estos aceros es la menor de todos, alrededor del 9%, se deduce que ésta no es suficiente como para que la difusión del cromo aporte la cantidad necesaria para mantener la capa, cuando la cantidad de este elemento se vaya agotando al ir regenerando la cromia.

Según se han identificado mediante EDX y DRX, las fases constituyentes de las zonas de fallo se corresponden con el Fe_3O_4 en la zona exterior y $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ en la interior, las mismas fases y misma distribución que la encontrada en la oxidación a 800°C de estos materiales sin recubrir. En el esquema de la figura IVd.67 se muestra un esquema que presenta la distribución de fases en estas regiones, tras el fallo de la capa de protección.

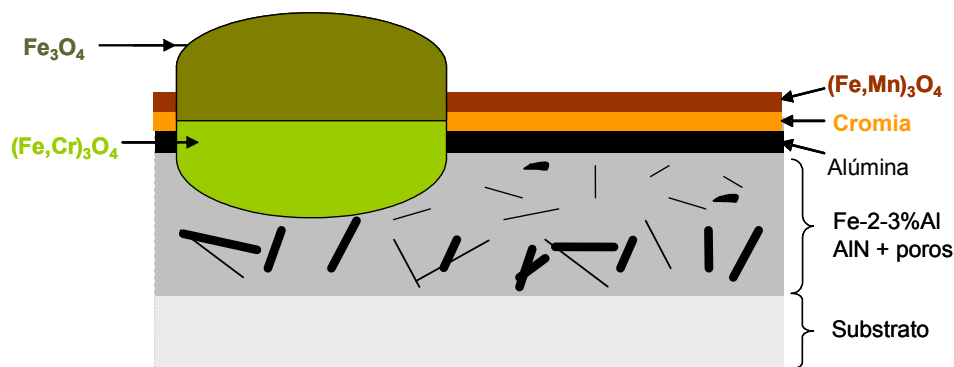


Figura IVd.67. Esquema de la distribución de fases en las zonas protegidas y de fallo tras la oxidación en vapor a 800°C de recubrimientos de aluminio.

Al fallar la capa de protección el oxígeno penetra hacia el material base y se forman los óxidos menos protectores Fe_3O_4 y $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$, ya que la cantidad de cromo y manganeso que difunde no es suficiente para mantener las fases Cr_2O_3 y $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$.

IVd.7.3. INFLUENCIA DEL SUBSTRATO UTILIZADO EN LA EVOLUCIÓN DEL PROCESO DE OXIDACIÓN.

Tal y como se viene comentando durante esta discusión de resultados, la capa protectora tras 1000 horas de oxidación está formada por alúmina, cromia y espinela mixta Fe/Mn, independientemente del sustrato utilizado en la deposición de aluminio.

La diferencia de comportamiento entre los diferentes materiales recubiertos, depende, al igual que en la oxidación a 650°C, del sustrato utilizado. Este hecho ya ha sido comentado, pudiendo observar la diferente tendencia de las curvas gravimétricas de los cuatro aceros recubiertos en la oxidación a 800°C, en las figuras IVd.63 y IVd.64. En el comportamiento de los materiales recubiertos a 800°C, la naturaleza del sustrato utilizado puede influir de dos maneras diferentes:

- La primera de ellas está relacionada con la estabilidad de la capa de alúmina protectora. Análogamente a lo explicado en el apartado IVd.5.3, la adherencia de la capa de alúmina al material base, o al recubrimiento basado en aluminuros de hierro se ve mejorada con la presencia del cromo en los recubrimientos basados en aluminuros de hierro. Esta cantidad de cromo en

los recubrimientos será mayor o menor según el sustrato utilizado, ya que la cantidad de cromo de los aceros utilizados es diferente.

- Por otro lado, en la oxidación a 800°C, una vez que se agota la capa de alúmina, y tal y como se ha explicado en apartados anteriores, la protección frente a la oxidación en vapor la aporta principalmente la película de cromia Cr_2O_3 que se forma en la superficie. La cantidad y estabilidad de la capa de cromia es función de la cantidad de cromo disponible para su formación, y por lo tanto del sustrato utilizado en cada caso.

IVd.7.3.1. Influencia del sustrato en la estabilidad de la capa de alúmina.

Ya se ha comentado ampliamente, que durante el proceso de oxidación a 800°C de las muestras recubiertas, la capa de alúmina es la fase protectora que se forma en primer lugar, proporcionando una barrera a la difusión del oxígeno hacia el interior del material.

La alúmina se forma por la combinación de oxígeno con el aluminio que aporta el recubrimiento, modificado o no con los diferentes RE, y la adherencia de esta capa de alúmina se ve favorecida por la presencia del cromo en el aluminuro de hierro [92, 232, 233]. Los recubrimientos obtenidos sobre los sustratos HCM12A y AISI 430 incorporan mayor cantidad de cromo que los depositados sobre los aceros P-91 y P-92, ya que el contenido en cromo de los aceros HCM12A y AISI 430 es mayor. Por lo tanto la adherencia de la capa de alúmina es mayor en las muestras de los sustratos HCM12A y AISI 430, con lo consiguiente menor descascarillado de la película protectora.

Si en las muestras recubiertas de los aceros HCM12A y AISI 430 se produce un menor descascarillado la integridad estructural se ha de mantener por más tiempo, que en las de los sustratos P-91 y P-92, con lo consiguiente menor ganancia de masa y grado de oxidación.

IVd.7.3.2. Influencia del sustrato en la estabilidad de la capa de cromia.

A diferencia de la oxidación a 650°C, a la temperatura de 800°C, cuando falla la capa de alúmina, no se forman los productos de oxidación Fe_3O_4 y $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ y sí las

fases cromia y espinela mixta Fe/Mn. Es debido a que, en el transcurso del ensayo de oxidación a 800°C, la formación de la capa de alúmina hace que se cree una barrera de difusión en la superficie, donde se producirá una acumulación átomos de cromo y manganeso por difusión. Cuando falle la alúmina, se formarán las fases cromia y espinela mixta Fe/Mn, ya que la cantidad de cromo y manganeso es lo suficientemente elevada en la superficie. Sin embargo, este comportamiento no se produce en la oxidación a 800°C de los materiales base aceros ferrítico-martensíticos sin recubrir, ya que no existe una barrera de difusión que permita la acumulación de átomos de cromo y manganeso cerca de la superficie.

Por el contrario, las fases encontradas en la oxidación en vapor del acero AISI 430 se corresponden con la cromia y la espinela mixta Fe/Mn. Este hecho es debido a la mayor cantidad de cromo del AISI 430, alrededor del 16%, cuya cantidad si es suficiente para mantener la capa de cromia. Estas fases son las mismas que se forman en el acero recubierto al fallar la capa de alúmina.

A la temperatura de 800°C, al fallar la capa de alúmina, la protección frente a la corrosión en vapor viene determinada, sobre todo, por la estabilidad de la capa de cromia que se va formando. La estabilidad de la cromia que se forme en la superficie es función del tipo de sustrato utilizado, ya que una de las principales diferencias que presentan en su aleación es el contenido en cromo. Los aceros P-91 y P-92 son los menos aleados, 9,20 y 9,07 %Cr en peso respectivamente. Sin embargo en el acero HCM12A, con una cantidad de cromo del 12,5 %, y sobre todo en el inoxidable AISI 430 (16,2 %Cr) la capa de cromia que se forma mantendrá su integridad durante más tiempo, ya que hay más cromo disponible y por lo tanto se puede regenerar a tiempos de oxidación mayores.

A continuación se explica el comportamiento de las muestras recubiertas en función del sustrato utilizado una vez que la capa de alúmina protectora falla y el efecto protector lo ejerce, sobre todo la cromia:

- **Substratos P-91 y P-92. (9%Cr).** La menor capacidad de regeneración de la capa de cromia en los aceros P-91 y P-92, explica que sean estas muestras precisamente las que presenten fallos y nódulos de magnetita y espinela

Fe/Cr. Pasado un cierto tiempo, menor a las 1000 horas de ensayo, la capa de cromia no es lo suficientemente compacta y continua como para proteger al material, ya que, la cantidad de cromo disponible en la superficie de material no es suficiente para regenerarla.

En los substratos P-91 y P-92, la barrera de difusión que creaba la alúmina a la difusión del cromo, hace que la concentración sea la adecuada para formarse la cromia cuando falle la alúmina. Pero después, consumido el cromo que se había acumulado debido a la barrera de difusión que ejercía la alúmina, el cromo que difunde hasta la superficie no es suficiente como para mantener la compacidad de la cromia, por lo tanto comienzan a formarse fases no protectoras Fe_3O_4 y $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$, las que se forman en los substratos sin recubrir.

- **Substrato HCM12A (12%Cr).** Aunque en las 1000 horas de oxidación a 800°C , las muestras del substrato HCM12A se hayan comportado bien, es de suponer que la capa de cromia formada en las muestras del acero HCM12A vaya desapareciendo con el tiempo de oxidación, debido a que la cantidad de cromo en aleación tampoco es suficiente para formarla. Aún sin haber detectado fases del tipo Fe_3O_4 y $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ tras 1000 horas de ensayo, se sabe que la cantidad de cromo en la aleación no es lo suficiente como para mantener la capa de cromia, ya que en el substrato sin recubrir no se formaba. Las muestras del substrato HCM12A fallarán a tiempos de exposición mayores de 1000 horas, cuando desaparezca la integridad estructural de la capa de cromia por agotamiento del cromo acumulado en la parte externa.
- **Substrato AISI 430 (16%Cr).** Es de suponer que las muestras del substrato AISI 430 no fallen, ya que la capa de cromia se ha de mantener, la cantidad de cromo es suficiente como para regenerar continuamente la capa de cromia (en el substrato sin recubrir sí se formaba la capa de cromia), manteniéndose en el tiempo.

IVd.7.4. EVOLUCIÓN DEL PROCESO DE OXIDACIÓN.

A continuación se resume cómo evoluciona el proceso de oxidación de las muestras aluminizadas en una atmósfera de vapor a 800°C.

Inicialmente, se parte de un recubrimiento basado en aluminuros de hierro, cuyo espesor es aproximadamente de 3µm, para todos los sustratos y sistemas de deposición utilizados (Al, Al/Zr, Al/Ce y Al/La).

Este recubrimiento, al estar en contacto con la atmósfera de vapor se oxida y forma una capa de alúmina continua y adherente que protege al material, mientras se mantenga su integridad estructural.

Se producen también procesos de difusión de elementos:

- Interdifusión de hierro y aluminio, producido durante la exposición del material a temperatura elevada; el recubrimiento formado por $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$ y $(\text{Fe,Cr})\text{Al}_3$ se transforma en FeAl y posteriormente en Fe_3Al y hierro- α con aluminio en solución sólida. Al ser la temperatura de 800°C estos procesos de difusión se darán con más rapidez que a 650°C, agotándose antes el aluminio en la parte más cercana a la capa de alúmina.
- Los átomos de aluminio difunden hasta una cierta profundidad en el sustrato base, donde se combinan con el nitrógeno de aleación del material base originando nitruros de aluminio, los cuales son de mayor tamaño en zonas interiores y más finos y dispersos cerca de la superficie.
- Los átomos de cromo y manganeso que difunden a mayor velocidad que a 650°C, migran hasta la superficie, donde existe una barrera de difusión, la capa de alúmina. Esta barrera hace que se aumente la concentración en cromo y manganeso en la superficie del sustrato.

Como la velocidad de difusión de los elementos es más rápida a 800° que a 650°C, se produce el agotamiento del aluminio disponible en la zona más cercana a la α -alúmina a tiempos más cortos, con lo que se va a producir antes la formación de otras fases oxidadas por deterioro de la capa de alúmina protectora. El tiempo que

tarda en agotarse el aluminio es menor a 800°C y por lo tanto el inicio del deterioro de la capa de alúmina, se produce más temprano.

Al fallar la capa de alúmina, el vapor puede entrar en contacto con el sustrato. Pero la superficie del sustrato está enriquecida en cromo y manganeso, en concentración suficiente como para que se formen las fases Cr_2O_3 y $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$, presentando la cromia un especial interés, ya que es altamente protectora y tiene que ser adherente y continua para evitar la degradación del material base.

Cuando la capa de α -alúmina no sea capaz de regenerarse (concentraciones de aluminio en la parte más externa del material base inferiores al 5% atómico), la protección la aporta la fase Cr_2O_3 . Es entonces cuando la naturaleza del sustrato influye en la evolución del proceso, ya que, para mantener la capa de cromia es necesaria una concentración mínima de cromo en la parte inferior a la capa de óxido. La capa de cromia se va degradando por descascarillado y volatilización del cromo en forma de hidróxidos.

Si la aleación en cromo de los sustratos es elevada, caso del AISI 430, la capa es protectora, ya que el aporte de cromo es suficiente como para regenerar la capa de cromia según se vaya degradando.

Por el contrario, si los sustratos son del tipo ferrítico-martensítico, la cantidad de cromo en su composición no es suficiente para mantener en el tiempo una capa continua de cromia, produciéndose el fallo en la capa y formación de las fases Fe_3O_4 y $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$, más fácilmente sobre el P-91 y P-92, cuya aleación en cromo es menor. Se ha encontrado que tras 1000 horas de oxidación las muestras de P-92 y P-91 presentan fallos, y las de HCM12A aún no, pero es de suponer que a tiempos de oxidación mayores se forman nódulos de óxidos menos protectores. En la figura IVd.68 se presenta un resumen del proceso de oxidación a 800°C en atmósfera 100% vapor.

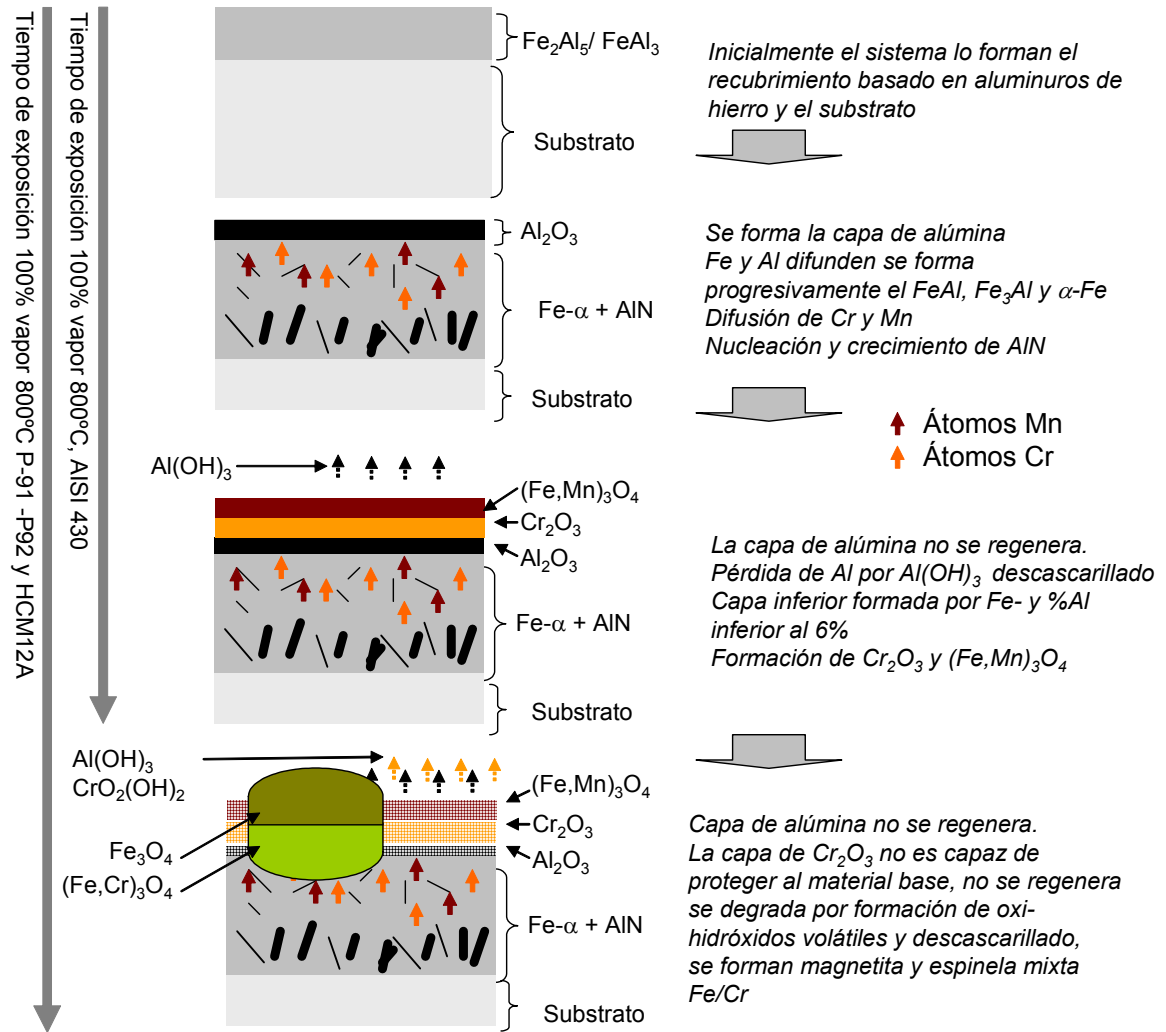


Figura IVd.68. Esquema de la oxidación en vapor de las muestras aluminizadas a 800°C distinguiendo entre los sustratos P-91, P-92, HCM12A y AISI 430.

IVd.7. ASPECTOS RELEVANTES A DESTACAR.

La oxidación en vapor, tanto a 650°C como a 800°C, tiene por objeto el ensayar los recubrimientos basados en aluminuros de hierro obtenidos por CVD-FBR. Estos recubrimientos se han obtenido por aluminización simple y aluminización modificada con circonio, lantano y cerio. La protección frente a la atmósfera de vapor a las dos temperaturas queda validada al comparar el grado de oxidación de los substratos sin recubrir con el de las muestras recubiertas, el cual resulta ser decenas de veces menor.

En los aceros ferrítico-martensíticos sin recubrir, se forman capas de óxido compuestas por las fases hematina, magnetita y espinela mixta Fe/Cr, a 650°C y por magnetita y espinela mixta Fe/Cr en la oxidación a 800°C. Sin embargo, el acero inoxidable AISI 430 tiene un buen comportamiento incluso sin recubrir. A la temperatura de 650°C se crea una capa formada principalmente por un óxido mixto Fe/Cr, la cual hace que el grado de oxidación sea considerablemente menor al de los aceros ferrítico-martensíticos. A 800°C el grado de oxidación es aún menor, ya que se forma en la superficie una película continua de cromia.

Al recubrir los substratos con los aluminuros de hierro, ya estén modificados o no con RE se forma una capa de protección, que, tras 1000 horas de ensayo, está compuesta por alúmina, en el proceso de oxidación a 650 °C, mientras que en la oxidación a 800°C la forman las fases alúmina, cromia y espinela mixta Fe/Mn. Estas capas de ejercen su efecto protector hasta que no se puedan regenerar, es decir que se consuma el aluminio, o el cromo en la zona inferior a la capa de protección, siendo función de la naturaleza del substrato y de la temperatura de oxidación, a través de los procesos de difusión que se producen a temperatura elevada.

V. CONCLUSIONES.

El objetivo fundamental de la presente tesis doctoral se basa en optimizar la obtención de recubrimientos basados en aluminuros de hierro, modificados o no con diferentes RE, mediante la técnica de CVD en reactor de lecho fluidizado, y la posterior evaluación del comportamiento de los materiales recubiertos frente a la oxidación en vapor a elevadas temperaturas. A cumplir este objetivo general, se avanza en el estudio de los materiales candidatos a ser utilizados en componentes de turbinas de vapor operando en condiciones supercríticas.

Tras la realización de la investigación, quedan cumplidos los objetivos planteados al inicio, pudiendo resumir las conclusiones fundamentales del trabajo en las siguientes:

- La deposición CVD-FBR resulta una técnica muy eficaz para obtener recubrimientos basados en aluminuros de hierro sobre sustratos ferrítico-martensíticos e inoxidable ferrítico. Estos recubrimientos pueden ser igualmente modificados con diferentes RE como lantano, cerio, itrio y circonio, viéndose en algunos casos el espesor de los recubrimientos aumentado.
- El uso de un reactor de lecho fluidizado hace que la eficiencia del proceso CVD se vea mejorada, se consigue mayor homogeneidad térmica y mejor transferencia de materia y calor. Así mismo, la temperatura de deposición es relativamente baja, no superior a 580°C, lo que asegura la integridad microestructural de los materiales base.
- La aplicación de estos recubrimientos confieren a los aceros ferrítico-martensíticos muy buena protección frente a la oxidación en vapor a elevadas temperaturas, al promoverse la formación de una capa de alúmina en la superficie. Estas condiciones simulan a las de operación de las turbinas de vapor supercríticas en las plantas térmicas.

Estas conclusiones generales se han podido redactar tras el análisis y discusión de los resultados experimentales, así como de la síntesis de las conclusiones que de cada etapa del trabajo se han extraído.

Tras el estudio y la optimización de las condiciones de fluidización, se concluye que:

- Atendiendo a la calidad de la fluidización, estabilidad del lecho y altura necesaria para la posterior reacción CVD, los lechos que presentan unas mejores propiedades para ser utilizados como lechos inertes en la deposición mediante CVD-FBR son los de partículas de alúmina o microesferas de vidrio, en una cantidad alrededor de 100 g.
- A temperatura ambiente, el caudal mínimo de fluidización de argón (Q_{mf}) de los lechos de 100 g. de partículas de alúmina o microesferas de vidrio son 3300 ml/min y 1400 ml/min respectivamente, viéndose este Q_{mf} disminuido al aumentar la temperatura del lecho fluidizado. A la temperatura de 560°C, los Q_{mf} resultan 1160 ml/min y 490 ml/min para los lechos de alúmina y microesferas de vidrio, respectivamente.
- La introducción del lecho activo de partículas de aluminio en una cantidad alrededor del 10% en peso, apenas afecta a la calidad de la fluidización, asegurando una excelente transferencia de masa y calor en el proceso CVD-FBR, así como unas condiciones de mezcla excelentes.

Por otro lado, las principales conclusiones que se derivan del estudio de los recubrimientos de aluminio obtenidos sobre los aceros ferrítico-martensíticos y el inoxidable ferrítico son las siguientes:

- El estudio previo a través de la simulación termodinámica de la atmósfera y de las reacciones que se pueden producir durante el proceso de CVD-FBR permite, por un lado el mejor ajuste de las condiciones experimentales y por otro, la comprensión de los fenómenos involucrados tanto en la generación de los precursores gaseosos como de la posterior deposición de aluminio en la superficie de los sustratos.
 - Los precursores gaseosos se forman por reacción directa del aluminio y el gas reactivo cloruro de hidrógeno, siendo estables, a las temperaturas estudiadas, los compuestos $AlCl_3$, Al_2Cl_6 , $AlCl_2H$, $AlCl$, $AlCl_2$.
 - A una temperatura fija, la presión parcial de los precursores gaseosos aumenta al hacerlo la cantidad de gas reactivo HCl introducido, mientras que, cuando se incrementa la temperatura, la presión parcial

de los precursores aumenta, con excepción del compuesto Al_2Cl_6 , cuya presión parcial se ve disminuida.

- La deposición de aluminio se inicia con las reacciones de descomposición de los precursores gaseosos AlCl , AlCl_2 , AlCl y AlClH_2 que tienen energías libres de Gibbs de reacción negativas a las temperaturas de deposición. El precursor principal es el AlCl , ya que es el más abundante y su reacción de descomposición la más estable:



- Los recubrimientos obtenidos sobre los sustratos ferrítico-martensíticos y el acero inoxidable ferrítico están formados principalmente por la fase intermetálica $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$. Dependiendo de las condiciones de deposición y del sustrato utilizado, se pueden obtener recubrimientos bifásicos formados por $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$ y $(\text{Fe,Cr})\text{Al}_3$. Aparecen también precipitados ricos en cromo que pudieran corresponderse con la fórmula $\text{Al}_8(\text{Cr,Fe})_5$, según los resultados obtenidos con Thermo Calc.
- El mecanismo de crecimiento de los recubrimientos es, posiblemente, de reacción-difusión.
 - Son los átomos de aluminio los que difunden a lo largo del recubrimiento que se está formando hasta la interfase recubrimiento-sustrato, donde se da la reacción química de formación de la fase $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$, presentando una velocidad de crecimiento de tipo lineal.
 - La fase $(\text{Fe,Cr})\text{Al}_3$ se formará cuando se produce el cambio de control del proceso, del control por la reacción química al control de la difusión del aluminio. La fase $(\text{Fe,Cr})\text{Al}_3$ se forma por reacción de aluminio con $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$ en el interior del recubrimiento, con una velocidad de crecimiento de tipo parabólico.
- Tanto los elementos de aleación como la microestructura de los sustratos utilizados influyen en las fases que componen el recubrimiento, así como en el espesor obtenido.
 - La microestructura del sustrato influye en el espesor de los recubrimientos obtenidos, siendo mayores cuando la microestructura es ferrítica, en el acero AISI 430, y ferrítico-martensítica como en los aceros P-91, P-92 y HCM12A.

- La incorporación de diferentes elementos de aleación a los recubrimientos, especialmente el cromo, hace que se produzca un crecimiento de la capa menor que el que se obtendría en un sistema hierro-aluminio, ya que el cromo en el recubrimiento dificulta la difusión del aluminio durante el crecimiento. Por eso, el espesor de los recubrimientos sobre el acero HCM12A es generalmente menor que sobre los sustratos P-91 y P-92
- La energía de activación para el crecimiento de los recubrimientos se ha calculado a través de ecuaciones de tipo Arrhenius. Se han obtenido los valores comprendidos entre 122,88 y 145,87 kJ/mol, dependiendo del sustrato utilizado
- La velocidad de crecimiento también depende de la relación de gases activadores HCl/H₂. Para el caso del acero HCM12A, se ha obtenido la ecuación de velocidad global, en la que se introduce la dependencia de la temperatura y la relación de gases:

$$\frac{dL}{dt} = r(m/s) = 9,36 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{-145870}{RT}\right) \cdot x^{0,436}$$

Tras el estudio y análisis de los recubrimientos modificados con diferentes RE, las conclusiones más importantes que se deducen son:

- Del estudio de la atmósfera gaseosa a través de la simulación termodinámica:
 - En cada sistema de aluminización, Al/Zr, Al/La, Al/Ce y Al/Y se generan nuevos precursores gaseosos que contienen las RE. Son principalmente ZrCl₄, ZrCl₃, LaCl₃, CeCl₃ e YCl₃ para cada sistema Al/RE y las energías de Gibbs de reacción que los originan son fuertemente negativas.
 - En los sistemas Al/RE se produce una inversión en las presiones parciales de los precursores gaseosos, encontrándose el compuesto AlCl entre los que presentan mayores presiones parciales en el rango de temperaturas utilizadas en la deposición. Este incremento relativo de la presión parcial del AlCl con respecto al resto de los precursores gaseosos puede favorecer su reacción de descomposición en la superficie del sustrato.

- Los recubrimientos obtenidos se componen de la fase intermetálica $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$ pudiendo aparecer también el $(\text{Fe,Cr})\text{Al}_3$. Se observan precipitados ricos en cromo. La composición de los recubrimientos obtenidos en los diferentes sistemas Al/RE es la misma que habiendo utilizado condiciones experimentales semejantes, en las deposiciones simples de aluminio, sin adicionar RE. En ningún caso se ha detectado la presencia de los RE en el recubrimiento.
- Al adicionar RE los espesores de los recubrimientos se ven modificados, con respecto a la aluminización simple. Las adiciones de circonio, cerio y lantano, generalmente hacen que el espesor de los recubrimientos se vea incrementado, mientras que las de itrio hacen que éste sea menor que en los procesos de deposición simple de aluminio, sin incorporar RE.
- La adición de RE puede producir dos posibles efectos, que provoca el cambio en el espesor de los recubrimientos, a través de la modificación de la atmósfera de deposición.
 - La formación preferente del compuesto AlCl , principal precursor de la deposición de aluminio en la superficie del sustrato frente a otros precursores, favorece la deposición del aluminio.
 - La segunda hipótesis se plantea como que los cloruros de circonio, lantano y cerio, podrían actuar favoreciendo de las reacciones de descomposición y reducción con la obtención de una mayor cantidad de aluminio en la superficie de los sustratos. El cloruro de itrio, por el contrario, haría que los recubrimientos obtenidos fueran más finos y de peor calidad que los obtenidos tras la aluminización simple.

Las conclusiones finales se obtienen tras el análisis del comportamiento frente a la oxidación en vapor (650 y 800°C) a 1000 horas de los sustratos tanto sin recubrir y como recubiertos con aluminuros de hierro, modificados o no con los diferentes RE y sin modificar.

- Para los sustratos ferrítico-martensíticos se puede concluir que:
 - Las curvas gravimétricas de oxidación de los sustratos frente a la oxidación en vapor, tanto a 650 como a 800°C se ajustan a ecuaciones

de tipo exponencial asociada, siendo el grado de oxidación menor en el acero HCM12A, seguido del acero P-91 y el acero P-92.

- En la oxidación de los aceros ferrítico-martensíticos a 650°C, se obtiene una capa de oxidación con dos regiones diferenciadas. La primera crece hacia el exterior y está compuesta fundamentalmente por Fe_3O_4 , encontrándose Fe_2O_3 en las zonas más superficiales. La interior crece hacia el sustrato y la compone la fase $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$. La capa presenta gran porosidad debido a la acumulación de vacantes y la posible reacción de la fase Fe_3O_4 con el vapor.
- A 800°C el grado de oxidación es considerablemente mayor, siendo la capa de productos de corrosión más ancha, pero de morfología y composición similar a las que se obtienen a 650°C, salvo por la ausencia de la fase Fe_2O_3 , que desaparece en procesos severos de corrosión.
- Según los cálculos realizados con el programa Thermo Calc, las fases sólidas estables en la corrosión en atmósferas de vapor de sustratos de composición Fe/Cr similar a los aceros ferrítico-martensíticos son Fe_3O_4 y $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$.
- El grado de oxidación del acero AISI 430 es considerablemente menor que en los aceros ferrítico-martensíticos, debido a la formación de una capa de con un acusado carácter protector, tanto a 650°C como a 800°C.

El acero AISI 430 tiene un mejor comportamiento a 800°C que a 650°C. A 800°C se forma una capa protectora continua y homogénea, formada por las fases $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ y Cr_2O_3 . A 650°C la capa está compuesta por $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 y $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$, pero presenta fallos y discontinuidades donde se produce la formación de nódulos formados por las fases Fe_3O_4 y $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$. Este comportamiento es debido a que la difusión del cromo a 800°C es lo suficientemente elevada como para mantener, en la superficie, la cantidad de cromo necesaria para la regeneración de la capa de cromia, ya que en ambientes de vapor es inestable, y se descompone formando hidróxidos volátiles. A 650°C, al ser la difusión de cromo menor, la cantidad de cromo en superficie no es suficiente para regenerar la capa, produciéndose el fallo.

Del estudio del comportamiento en vapor a la temperatura de 650°C de los substratos con recubrimientos basados en aluminuros de hierro obtenidos mediante aluminización simple o modificada con RE, se puede concluir que:

- La aplicación de un recubrimiento basado en aluminuros de hierro mejora considerablemente el comportamiento frente a la corrosión en vapor, sobre todo en los substratos ferrítico-martensíticos. En recubrimientos de características similares, el grado de oxidación es independiente del sistema de aluminización (Al, Al/Zr, Al/Ce, Al/La), y sí dependerá del substrato utilizado.
- A 650°C y tras 1000 horas de ensayo, sobre la superficie de la muestra se ha formado una capa de alúmina- α que protege al material base de la oxidación en vapor.
- De las fases estables en condiciones de equilibrio (según Thermo Calc) Al_2FeO_4 , Al_2O_3 y Cr_2FeO_4 , la alúmina- α es la que se forma creando una barrera de protección y evitando la formación de las otras fases.
- La capa de alúmina es continua y protectora mientras se pueda regenerar, necesitando concentraciones de aluminio superiores al 5-8% en peso en la zona inmediatamente inferior a la capa. La alúmina se degrada fundamentalmente por descascarillado. Al fallar la capa, agotarse el aluminio en la región anterior a ella, se forman las fases Fe_3O_4 , Fe_2O_3 y $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$.
- Una mayor cantidad de cromo en los recubrimientos hace que la adherencia de la capa de alúmina sea mayor, evitando el descascarillado de ésta. Posiblemente este sea el motivo del mejor comportamiento que presentan las muestras recubiertas cuando los substratos son los aceros HCM12A y AISI 430.

A la temperatura de 800°C, de los resultados obtenidos tras la oxidación en vapor de los materiales recubiertos se puede concluir que:

- El grado de oxidación a 800°C es mayor que a la temperatura de 650°C, pero con respecto a los aceros ferrítico-martensíticos sin recubrir se ha producido una excelente protección.

Conclusiones.

- Tras 1000 horas de oxidación, la capa está formada por tres fases protectoras consecutivas, $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$, Cr_2O_3 y Al_2O_3 .
- Primeramente la protección la aporta una capa de alúmina. Al fallar la capa de alúmina, y debido a que en la región inmediatamente inferior a ésta hay una concentración de cromo y manganeso superior a unos valores críticos (ya que la velocidad de difusión de estos elementos a 800°C es elevada y la alúmina actúa de barrera de difusión), se forman las fases cromia y espinela mixta Fe/Mn (que puede incorporar átomos de aluminio), haciendo que la capa siga siendo protectora.

Si la cantidad de cromo es suficiente, como en el acero AISI 430, se podrá mantener la capa de cromia generada aún habiendo descomposición de la capa por formación de hidróxidos de cromo.

Si la cantidad de cromo no es suficiente, HCM12A, P-91 y P-92 se ha de producir el deterioro de la capa de cromia con el transcurso del tiempo, con formación de productos de corrosión menos protectores, Fe_3O_4 y $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$.

VI. BIBLIOGRAFÍA.

1. P. Ennis y A.C. Filemonowicz, *Creep resistant steels for power plant* OMMI,1 **(2002)**. 1-27.
2. H. Nomoto, Y. Kuroki, M. Fukuda y S. Fujitsuka, *JSME International Journal*, 49 **(2006)**. 218-223.
3. R.L. Klueh y D.R. Harries, *High-Chromium Ferritic y Martensitic Steels for Nuclear Applications*. ASTM.
4. R. Hashizume, K. Miki, T. Azuma, T. Ishiguro, Y. Murata y M. Morinaga, *Tetsu to Hagane-Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*,88 **(2002)**. 793-800.
5. R. Viswanathan, K. Coleman y U. Rao, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 83 **(2006)**. 778-783.
6. P.J. Ennis y W.J. Quadakkers, *International Journal of Pressure Vessels and Piping. Development of and Integrity Issues with New High Temperature High Strength Steels*, 84 **(2007)**. 75-81.
7. P.J. Ennis y W.J. Quadakkers, *International Journal of Pressure Vessels and Piping. Development of and Integrity Issues with New High Temperature High Strength Steels*, 84 **(2007)**. 82-87.
8. A. Shibli y F. Starr, *International Journal of Pressure Vessels and Piping. Development of and Integrity Issues with New High Temperature High Strength Steels*, 84 **(2007)**. 114-122.
9. Y. Zhang, B.A. Pint, J.A. Haynes y P.F. Tortorelli, *Oxidation of Metals*, 62 **(2004)**. 103-120.
10. B.A. Pint, J. Leibowitz y J.H. DeVan, *Oxidation of Metals*, 51 **(1999)**. 181-197.
11. G. Meetham y M.V.d. Voorde, *Materials for High Temperature Engineering Applications*. **(2000)** Springer.
12. R. Viswanathan y W. Bakker. 2000 *International Joint Power Generation conference*. in *Materials for boilers in ultra supercritical power plants*. **(2000)**. Miami Beach: ASME.
13. W.T. Bakker, *Materials for advanced boilers*, in *Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation*. **(1999)**. p. 435-444.
14. B.N. Goshchitskii, V.V. Sagaradze, V.I. Shalaev, V.L. Arbuzov, Y. Tian, W. Qun y S. Jiguang, *Journal of Nuclear Materials*, 307-311 **(2002)**. 783-787.

15. D.R.G. Mitchell y S. Sulaiman, *Materials Characterization*, 56 **(2006)**. 49-58.
16. S. Frangini y A. Masci, *Surface and Coatings Technology*, 184 **(2004)**. 31-39.
17. A.P. Tschiptschin, C.M. Garzon y D.M. Lopez, *Tribology International. 180 Years of Scratch Testing*, 39 **(2006)**. 167-174.
18. U. Kamachi Mudali, N. Bhuvaneshwaran, P. Shankar y B. Raj, *Corrosion Science*, 46 **(2004)**. 2867-2892.
19. J.D. Xing, Y.-M. Gao, E.Z. Wang y C.G. Bao, *Wear*, 252 **(2002)**. 755-760.
20. C.-H. Hsu, J.-K. Lu y R.-J. Tsai, *Surface and Coatings Technology*, 200 **(2006)**. 5725-5732.
21. J.X. Yang, Q. Zheng, X.F. Sun, H.R. Guan y Z.Q. Hu, *Scripta Materialia*, 55 **(2006)** 331-334.
22. L. Geng, Y.-S. Na, y N.-K. Park, *Materials & Design*, 28 **(2007)** 978-981
23. J.-W. Lee y Y.-C. Kuo, *Surface and Coatings Technology. ICMCTF 2005*, 200 **(2005)**. 1225-1230.
24. B. Fischer, S. Vorberg, R. Volkl, M. Beschliesser, y A. Hoffmann, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. Selected presentations from the 16th International Plansee Seminar 2005*, 24 **(2006)**. 292-297.
25. L. He, X. Zhang, y C. Tong, *Surface and Coatings Technology*, 200 **(2006)**. 3016-3020.
26. D. Vojtech, T. Kubatik, M. Pavlickova, y J. Maixner, *Intermetallics*, 14 **(2006)** 1181-1186
27. A.K. Gogia, *Defence Science Journal*, 55 **(2005)**. 149-173.
28. J. Cao, F. Bai, y Z. Li, *Materials Science and Engineering: A*, 424 **(2006)**. 47-52.
29. Y.L. Wang, I.P. Jones, y R.E. Smallman, *Intermetallics*, 14 **(2006)**. 800-810.
30. M. Martinez, B. Viguier, P. Maugis, y J. Lacaze, *Intermetallics*, 14 **(2006)** 1214-1220
31. E. Medvedovski, *Wear*, 249 **(2001)**. 821-828.
32. J.M. Fernandez, A.R.P. Gomez, J.J.Q. Cancapa, A.R. de Arellano Lopez, J. Llorca, J.Y. Pastor, S. Farmer, y A. Sayir, *Acta Materialia*, 54 **(2006)**. 2195-2204.
33. H. Van Swygenhoven y J.R. Weertman, *Materials Today*, 9 **(2006)**. 24-31.
34. R. Penny y D. Marriott, *Design for Creep*. 2ª ed. **(1995)** Chapman & Hall.

35. J. Pesicka, A. Dronhofer, y G. Eggeler, *Materials Science and Engineering A. 13th International Conference on the Strength of Materials*, 387-389 **(2004)**. 176-180.
36. J.A. Charles, F.A.A. Crane, y J.A.G. Furness, *Selection and Use of Engineering Materials*. 3ª ed. **(1997)** Butterworth-Heinemann.
37. M. Ashby, *Materials Selection in Mechanical Design*. 1ª ed. **(1993)** Pergamon Press.
38. H. Nickel, W.J. Quadackers, y L. Singheiser, *Journal of Pressure Vessel Technology-Transactions of the Asme*, 128 **(2006)**. 130-139.
39. S.A. Bradford, *Fundamentals of Corrosion in Gases*, in *ASM Handbook*, ASM, Editor. 1994.
40. K.R. Trethewey y J. Chamberlain, *Corrosion for Science and Engineering*. 2ª ed **(1995)** Longman.
41. T.P. Levi, K.A. Lichti, y A.J. Tack, *Materials at High Temperatures*, 18 **(2001)**. 65-70.
42. H. Klemm, *Journal of the European Ceramic Society*, 22 **(2002)**. 2735-2740.
43. H.J. Grabke, *Diffusions in materials: DIMAT2000, PTS 1 & 2 Defect an Diffusion Forum* 194 **(2001)**. 1649-1659.
44. A. Ruh y M. Spiegel, *Materials and Corrosion-Werkstoffe und Korrosion*, 57 **(2006)**. 237-243.
45. C.L. Zheng, F.Z. Cui, Z. Xu, X.S. Xie, y Z.Y. He, *Surface & Coatings Technology*, 174 **(2003)**. 1014-1017.
46. A. Ruh y M. Spiegel, *Kinetic investigations on salt melt induced high-temperature corrosion of pure metals*, in *High Temperature Corrosion and Protection of Materials 6, Prt 1 and 2, Proceedings*. **(2004)**. 61-68.
47. A. Machet, A. Galtayries, P. Marcus, P. Combrade, P. Jolivet y P. Scott, *Surface and Interface Analysis*, 34 **(2002)**. 197-200.
48. F. Riffard, H. Buscail, E. Caudron, R. Cueff, C. Issartel y S. Perrier, *Applied Surface Science*, 252 **(2006)**. 3697-3706.
49. Z. Zurek, J. Gilewicz-Wolter, M. Hetmanczyk, J. Dudala y A. Stawiarski, *Oxidation of Metals*, 64 **(2005)**. 379-395.
50. H.L. Du, A. Aljarany, P.K. Datta, y J.S. Burnell-Gray, *Corrosion Science*, 47 **(2005)**. 1706-1723.
51. G.S. Han y W.D. Cho, *Oxidation of Metals*, 58 **(2002)**. 391-413.

52. I. Kim y W.D. Cho, *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 264 **(1999)**. 269-278.
53. Y. Sato y D.J. Young, *Oxidation of Metals*, 55 **(2001)**. 243-260.
54. K. Segerdahl, J.E. Svensson, M.H.I. Panas, y L.G. Johansson, *Materials at High Temperatures*, 22 **(2005)**. 69-78.
55. K. Segerdahl, J.E. Svensson, y L.G. Johansson, *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion*, 53 **(2002)**. 247-255.
56. H. Asteman, K. Segerdahl, J.E. Svensson, L.G. Johansson, M. Halvarsson, y J.E. Tang, *Oxidation of stainless steel in H₂O/O₂ environments - Role of chromium evaporation*, in *High Temperature Corrosion and Protection of Materials 6, Prt 1 and 2, Proceedings*. **(2004)**. 775-782.
57. J.R. Nicholls y M.J. Bennett, *Materials at High Temperatures*, 17 **(2000)**. 413-428.
58. J. Ehlers, D.J. Young, E.J. Smaardijk, A.K. Tyagi, H.J. Penkalla, L. Singheiser y W.J. Quadakkers, *Corrosion Science*, 48 **(2006)**. 3428-3454.
59. W. Quadakkers, P.J. Ennis, J. Ehlers, y T. Link, *VDI Berichte*, **(1999)**. 113-122.
60. H. Asteman, J. Svenson, L. Johansson y M. Norell, *Oxidation of Metals*, 52 **(1999)**. 95-111.
61. A. Yamauchi, K. Kurokawa y H. Takahashi, *Oxidation of Metals*, 59 **(2003)**. 517-527.
62. H. Asteman, J. Svensson, M. Norell y L. Johansson, *Oxidation of Metals*, 54 **(2000)**. 11-26.
63. S. Henry, A. Galerie y L. Antoni, *Materials Science Forum*, 369-3 **(2001)**. 353-360.
64. T. Barkar y J. Agren, *Materials Science and Engineering A*, 395 **(2005)**. 110-115.
65. M. Kimura, K. Yamaguchi, M. Hayakawa, K. Kobayashi y K. Kanazawa, *International Journal of Fatigue*, 28 **(2006)**. 300-308.
66. R. Agamennone, W. Blum, C. Gupta y J.K. Chakravartty, *Acta Materialia*, 54, **(2006)**, 3003-3014
67. Y. Qin, G. Gotz y W. Blum, *Materials Science and Engineering A*, 341 **(2003)**. 211-215.

68. A. Gustafson y M. Hattestrand, *Materials Science and Engineering A*, 333 **(2002)**. 279-286.
69. F. Abe, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8 **(2004)**. 305-311.
70. JA Álvarez Flórez y I Callejon Agramunt, *Máquinas Térmicas Motoras I*. 1 Universitat Politecnica de Catalunya, SL. **(2002)**, Barcelona.
71. W.-Z. Wang, F.-Z. Xuan, K.-L. Zhu y S.-T. Tu, *Engineering Failure Analysis*, 14 **(2007)**. 632-641.
72. K. Fujita, *Surface and Coatings Technology. 13th International Conference on surface modification of materials by ion beams*, 196 **(2005)**. 139-144.
73. R. Ebara, *Engineering Failure Analysis. Papers presented at the First International Conference on Engineering Failure Analysis Part III*, 13 **(2006)**. 516-525.
74. Z.-L. Xu, J.-P. Park, y S.-J. Ryu, *Engineering Failure Analysis*, 14 **(2007)**. 694-701.
75. M.K. Lee, G.H. Kim, K.H. Kim, y W.W. Kim, *Journal of Materials Processing Technology*, 176 **(2006)**. 140-145.
76. L.B. Niu, M. Kobayashi, H. Takaku, y T. Azuma, *Aging effect on creep rupture properties of super-clean 9%CrMoV steel for steam turbine rotors of combined cycle power plants*, in *Advances in Engineering Plasticity and Its Applications, Pts 1 and 2*. **(2004)**. 931-936.
77. L.B. Niu, M. Okado, T. Azuma, Y. Sakai, M. Kobayashi, y H. Takaku, *Tetsu to Hagane-Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, 89 **(2003)**. 796-802.
78. D.G Morris y M. Muñoz-Morris, *Revista de Metalurgia*, Extr. **(2005)**. 498-501.
79. H. Mehrer, M. Eggersmann, A. Gude, M. Salamon, y B. Sepiol, *Materials Science and Engineering A*, 239-240 **(1997)**. 889-898.
80. D.G. Morris, M.A. Munoz-Morris, y C. Baudin, *Acta Materialia*, 52 **(2004)**. 2827-2836.
81. C.T. Liu, J. Stringer, J.N. Mundy, L.L. Horton, y P. Angelini, *Intermetallics*, 5 **(1997)**. 579-596.
82. M. Palm, *Intermetallics. Discussion Meeting on the Development of Innovative Iron Aluminium Alloys*, 13 **(2005)**. 1286-1295.
83. D.G. Morris y M.A. Muñoz-Morris, *Revista de Metalurgia*, 37 **(2001)**. 230-239.

84. S. Kobayashi y T. Yakou, *Materials Science and Engineering A*, 338 **(2002)**. 44-56.
85. L. Levin, A. Ginzburg, L. Klinger, T. Werber, A. Katsman y P. Schaaf, *Surface and Coatings Technology*, 106 **(1998)**. 209-213.
86. H.M. Soliman, K.E. Mohamed, M.E.D. ElAzim y F.H. Hammad, *Journal of Materials Science & Technology*, 13 **(1997)**. 383-388.
87. O. Ikeda, I. Ohnuma, R. Kainuma y K. Ishida, *Intermetallics*, 9 **(2001)**. 755-761.
88. S. Hirose, T. Itoh, M. Makita, S. Fujii, S. Arai, K. Sasaki, y H. Saka, *Intermetallics*, 11 **(2003)**. 633-642.
89. U. Burkhardt, Y. Grin, M. Ellner, y K. Peters, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 50 **(1994)**. 313-316.
90. S. PalDey y S.C. Deevi, *Materials Science and Engineering A*, 355 **(2003)**. 208-215.
91. C. Houngrinou, S. Chevalier, y J.P. Larpin, *Applied Surface Science*, 236 **(2004)**. 256-269.
92. P.F. Tortorelli y K. Natesan, *Materials Science and Engineering A*, 258 **(1998)**. 115-125.
93. B.A. Pint, J.R. Regina, K. Pru[ss]ner, L.D. Chitwood, K.B. Alexander, y P.F. Tortorelli, *Intermetallics*, 9 **(2001)**. 735-739.
94. P.F. Tortorelli y J.H. Devan, *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 153 **(1992)**. 573-577.
95. A. Agüero, R. Muelas, A. Pastor, y S. Osgerby, *Surface and Coatings Technology. ICMCTF 2005*, 200 **(2005)**. 1219-1224.
96. J.H. Devan y P.F. Tortorelli, *Materials at High Temperatures*, 11 **(1993)**. 30-35.
97. J.H. Devan y P.F. Tortorelli, *Corrosion Science*, 35 **(1993)**. 1065-1071.
98. T. Horita, K. Yamaji, Y. Xiong, H. Kishimoto, N. Sakai, y H. Yokokawa, *Solid State Ionics. Fourteenth International Conference on Solid State Ionics*, 175 **(2004)**. 157-163.
99. K. Natesan, *Materials Science and Engineering A*, 258 **(1998)**. 126-134.

100. B.A. Pint, K.L. More, P.F. Tortorelli, W.D. Porter, y I.G. Wright, *Optimizing the imperfect oxidation performance of iron aluminides*, in *High Temperature Corrosion and Protection of Materials 5, Pts 1 and 2*. **(2001)**. 411-418.
101. R. Bianco, R. Rapp y N. Jacobson, *Oxidation of Metals*, 38 **(1992)**. 33-43.
102. B. Pint, *Oxidation of Metals*, 45 **(1996)**. 1-37.
103. J. Jedlinski, G. Borchardt, M. Konopka y M. Nocun, *Solid State Ionics. International Symposium on the Reactivity of Solids*, 101-103 **(1997)**. 1147-1155.
104. M. Mobin, H.K. Sharma, y S.K. Hasan, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 49 **(2002)**. 283-294.
105. G.Y. Zhang, H. Zhang, J.T. Guo y H.Q. Ye, *Journal of Rare Earths*, 24 **(2006)**. 97-102.
106. R. Cuff, H. Buscail, E. Caudron, C. Issartel y F. Riffard, *Corrosion Science*, 45 **(2003)**. 1815-1831.
107. A. Martinez-Villafane, J.G. Chacon-Nava, C. Gaona-Tiburcio, F. Almeraya-Calderon, G. Dominguez-Patino y J.G. Gonzalez-Rodriguez, *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 363 **(2003)**. 15-19.
108. B.A. Pint, K.L. More y I.G. Wright, *Materials at High Temperatures*, 20 **(2003)**. 375-386.
109. S. Chevalier, P. Dufour, G. Bonnet y J.C. Colson, *Oxidation of Metals*, 50 **(1998)**. 27-49.
110. C.M. Cotell, G.J. Yurek, R.J. Hussey, D.F. Mitchell y M.J. Graham, *Oxidation of Metals*, 34 **(1990)**. 173-200.
111. C.M. Cotell, G.J. Yurek, R.J. Hussey, D.F. Mitchell y M.J. Graham, *Oxidation of Metals*, 34 **(1990)**. 201-216.
112. D. Clemens, K. Bongartz, W. Speier, R.J. Hussey y W.J. Quadackers, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 346 **(1993)**. 318-322.
113. R.A. Versaci, D. Clemens, W.J. Quadackers y R. Hussey, *Solid State Ionics*, 59 **(1993)**. 235-242.
114. W.J. Quadackers, A. Elschner, W. Speier y H. Nickel, *Applied Surface Science*, 52 **(1991)**. 271-287.
115. S.M.C. Fernandes y L.V. Ramanathan, *Corrosion Prevention & Control*, 49 **(2002)**. 99-104.

116. J. Jedlinski, *Solid State Ionics. International Symposium on the Reactivity of Solids*, 101-103 **(1997)**. 1033-1040.
117. M.A. Montealegre y J.L. Gonzalez-Carrasco, *Intermetallics*, 11 **(2003)**. 169-175.
118. B.A. Pint, *Progress in understanding the reactive element effect*. Springer literature review.
119. B. Podgornik y J. Vizintin, *Vacuum*, 68 **(2002)**. 39-47.
120. C. Subramanian y K.N. Strafford, *Wear*, 165 **(1993)**. 85-95.
121. J. Albella (ed), *Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*. **(2003)** Madrid: CSIC.
122. K. Holmberg, H. Ronkainen, y A. Matthews, *Ceramics International*, 26 **(2000)**. 787-795.
123. G.G. Fuentes, R. Rodriguez, J.C. Avelar-Batista, J. Housden, F. Montala, L.J. Carreras, A.B. Cristobal, J.J. Damborenea y T.J. Tate, *Journal of Materials Processing Technology. 2005 International Forum on the Advances in Materials Processing Technology*, 167 **(2005)**. 415-421.
124. C. Tsotsos, K. Kanakis, A. Davison, M.A. Baker, A. Matthews, y A. Leyland, *Surface and Coatings Technology*, 200 **(2006)**. 4601-4611.
125. C. Li, J.H. Hsieh, y J.-C. Cheng, *Thin Solid Films. The Joint Meeting of 7th APCPST (Asia Pacific Conference on Plasma Science and Technology) and 17th SPSM (Symposium on Plasma Science for Materials) - 7th APCPST/17th SPSM*, 506-507 **(2006)**. 168-172.
126. M. Fenker, H. Kappl, K. Petrikowski y R. Bretzler, *Surface and Coatings Technology. ICMCTF 2005*, 200 **(2005)**. 1356-1360.
127. S.K. Pradhan, C. Nouveau, A. Vasin, y M.-A. Djouadi, *Surface and Coatings Technology. PSE 2004*, 200 **(2005)**. 141-145.
128. Y. Khelfaoui, M. Kerkar, A. Bali, y F. Dalard, *Surface and Coatings Technology*, 200 **(2006)**. 4523-4529.
129. K.L. Choy, *Progress in Materials Science*, 48 **(2003)**. 57-170.
130. H. Komiyama, Y. Shimogaki, y Y. Egashira, *Chemical Engineering Science*, 54 **(1999)**. 1941-1957.
131. S. Mathur y P. Kuhn, *Surface and Coatings Technology*, 201 **(2006)**, 807-814
132. D.-H. Kuo y W.-C. Liao, *Applied Surface Science*, 199 **(2002)**. 278-286.

133. T. Otani y M. Hirata, *Thin Solid Films. Selected papers from the 4th International Conference on Coatings on Glass*, 442 **(2003)**. 44-47.
134. G.A. Shaw, K.F.E. Pratt, I.P. Parkin y D.E. Williams, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 104 **(2005)**. 151-162.
135. M.Z. Lai, P.S. Lee y A. Agarwal, *Thin Solid Films. Proceedings of The International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2005) Symposium H: Silicon Microelectronics: Processing to Packaging -ICMAT 2005 Symposium H*, 504 **(2006)**. 145-148.
136. J. Akhtar, S.K. Lamichhane y P. Sen, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 8 **(2005)**. 476-482.
137. W. Shi, H. Zhang, G. Zhang y Z. Li, *Sensors and Actuators A: Physical*, 130-131 **(2006)**, 352-357
138. J.H. Song, J.W. Lee, P.W. Yu, M.-Y. Ryu, J. Zhang, E. Kuokstis, J.W. Yang y M. Asif Khan, *Solid State Communications*, 127 **(2003)**. 661-665.
139. Y. Zhang, G. Du, H. Zhu, C. Hou, K. Huang y S. Yang, *Optical Materials*, 27 **(2004)**. 399-402.
140. K.W. Liu, D.Z. Shen, J.Y. Zhang, B.S. Li, X.J. Wu, Q.J. Feng, Y.M. Lu y X.W. Fan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 303 **(2006)**. 79-83.
141. G.F. Zhang y V. Buck, *Applied Surface Science*, 207 **(2003)**. 121-127.
142. V. Baranauskas, H.J. Ceragioli, A.C. Peterlevitz y M. Fontana, *Surface and Coatings Technology*, 200 **(2005)**. 2343-2347.
143. X. Ren, F. Wang y X. Wang, *Surface and Coatings Technology*, 198 **(2005)**. 425-431.
144. X. SHI, H. LI, Q. FU, K. LI y X. ZHANG, *Rare Metals*, 25 **(2006)**. 58-62.
145. A. Pecora, L. Maiolo, G. Fortunato, y C. Caligiore, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 **(2006)**. 1430-1433
146. C. Ricciardi, E. Bennici, M. Cocuzza, P. Mandracci, D. Bich, V. Guglielmetti y G. Barucca, *Thin Solid Films. Proceedings of Symposium K on Thin Film Materials for Large Area Electronics of the European Materials Research Society (E-MRS) 2002 Spring Conference*, 427 **(2003)**. 187-190.
147. A. Climent-Font, F. Paszti, A. Munoz-Martin, E. Ruiz, J. Garrido y P.L. Pernas, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. Accelerators in Applied Research and Technology*

- *Proceedings of the Eighth European Conference on Accelerators in Applied Research and Technology (ECAART-8)*, 240 **(2005)**. 440-444.
148. C.H. Liu, T.K. Lin y S.J. Chang, *Solid-State Electronics*, 49 **(2005)**. 1077-1080.
149. V. Sanchez, J. Munguia y M. Estrada, *Microelectronics Reliability*, 44 **(2004)**. 885-888.
150. Y.D. Jhou, C.H. Chen, S.J. Chang, Y.K. Su, P.C. Chang, P.C. Chen, H. Hung, C.L. Yu, S.M. Wang y M.H. Wu, *Microelectronics Journal*, 37 **(2006)**. 328-331.
151. P.M. Sousa, A.J. Silvestre, N. Popovici, y O. Conde, *Applied Surface Science. Proceedings of the European Materials Research Society 2004 - Symposium N,247* **(2005)**. 423-428.
152. Z. Kang, R. Johnson, J. Mi, S. Bondi, M. Jiang, J. Gillespie, W.J. Lackey, S. Stock, y K. More, *Carbon*, 42 **(2004)**. 2721-2727.
153. A. Santoni, J. Lancok, S. Loreti, I. Menicucci, C. Minarini, F. Fabbri y D. Della Sala, *Journal of Crystal Growth*, 258 **(2003)**. 272-276.
154. H. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition. Principles, Technology and Applications*. 2ª ed. William Andrew Publishing. **(1999)**, Norwich: Noyes.
155. J. More, *Chemical Metallurgy*. **(1990)**. Butterworth Heinemann
156. R. Berry, S. Rice, y J. Ross, *Physical Chemistry*. **(2000)** Oxford University Press.
157. P.A. Rock, *Termodinámica Química*. 1ª ed. **(1989)** Vicens-Vives.
158. J. Garatton, *Introducción a la Mecánica de Fluidos*, in *www.lfp.uba.ar*. **(2002)**: Buenos Aires.
159. E.C. Novella, *Ingeniería química 2. Fenómenos de transporte*. **(1984)** Alhambra Universidad.
160. I. Levine, *Fisicoquímica*. Vol. 1, 5ª ed. **(2004)**: Mc-Graw-Hill/Interamericana de España.
161. A.G. Ureña, *Cinética Química*. 1ª ed **(2001)**: Síntesis.
162. J. Hudson, *Surface Science. An Introduction*, W. Interscience, Editor. **(1999)**.
163. B. Moniz, *Metallurgy*. 2ªed **(1994)**: ATP.
164. A. Sanjurjo, K. Lau, y B. Wood, *Surface and Coatings Technology*, 54/55 **(1992)**. 219-223.

165. G. CallejaPardo, A.d. Lucas, D. Prats, y J. Rodríguez, *Introducción a la Ingeniería Química*. 1ª ed **(1999)**: Síntesis.
166. M. Usta, I. Oney, M. Yidiz, Y. Akalin y A. Ucisik, *Vacuum*, 73 **(2004)**. 505-510.
167. C.G. Hill, *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*. 1ªed **(1977)**, New York: John Wiley & Sons.
168. A. Lucas y J. Casal, *Ingeniería química*. Enero 1984.**(1984)**. 135-143.
169. G. Froment y K. Bischoff, *Chemical Reactor analysis and Design*. 1ªed **(1979)**, New York: John Wiley & Sons.
170. J.C. Bokros, *Carbon*, 3 **(1965)**. 201-202.
171. J.C. Bokros, *Carbon*, 3 **(1965)**. 17-20.
172. R.J. Bard, H.R. Baxman, J.P. Bertino, y J.A. O'Rourke, *Carbon*, 6 **(1968)**. 603-606.
173. J.R.C. Gough y D. Kern, *Journal of Nuclear Energy*, 21 **(1967)**. 623-624.
174. J.I. Federer, *Thin Solid Films*, 40 **(1977)**. 89-96.
175. A. Inspektor, Y. Hornik, U. Carmi, R. Avni, E. Wallura, H. Hoven, K. Koizlik y H. Nickel, *Thin Solid Films*, 72 **(1980)**. 195-200.
176. J.H. Je y J.Y. Lee, *Carbon*, 22 **(1984)**. 563-570.
177. R.J. Akins y J.C. Bokros, *Carbon*, 11 **(1973)**. 672-673.
178. F. Kobayashi, K. Ikawa y K. Iwamoto, *Carbon*, 12 **(1974)**. 87-90.
179. R.J. Akins y J.C. Bokros, *Carbon*, 12 **(1974)**. 439-452.
180. J.C. Bokros y R.J. Price, *Carbon*, 4 **(1966)**. 441-446.
181. C.M. Hollabaugh, R.D. Reiswig, P. Wagner, L.A. Wahman, y R.W. White, *Journal of Nuclear Materials*, 57 **(1975)**. 325-332.
182. P. Wagner, L.A. Wahman, R.W. White, C.M. Hollabaugh, y R.D. Reiswig, *Journal of Nuclear Materials*, 62 **(1976)**. 221-228.
183. R. Naslain, B. Soum-Pouyalet, y J. Etourneau, *Materials Research Bulletin*, 8 **(1973)**. 825-836.
184. W. McCreary y D. Carrol, *Coated woven materials and method of preparation*. **(1981)**, USA as represented by the USDE: EE UU.
185. J. Kaae, T. Gulden, y L. Yang. **(1984)**, GA Thecnologies Inc.: EE UU.
186. J. Japka, R. Staffin, y S. Bhatia. **(1986)**, Procedyne corp, NJ.: EE UU.

187. S. Lai, M.P. Dudukovic', y P.A. Ramachandran, *Chemical Engineering Science*, 41 (1986). 633-641.
188. T. Kojima, T. Kimura, y M. Matsukata, *Chemical Engineering Science*, 45 (1990). 2527-2534.
189. R. Flagella. (1992), Avanced SiliconMaterials, Inc: EE UU.
190. A. Sanjurjo. (1991), CommTech Development Partners II: EE UU.
191. N. Voudouris, C. Christoglou y G.N. Angelopoulos, *Surface and Coatings Technology*, 141 (2001). 275-282.
192. D.N. Tsipas, K.G. Anthymidis y Y. Flitris, *Journal of Materials Processing Technology*, 134 (2003). 145-152.
193. F. Perez, M. Hierro, M. Carpintero, C. Gómez y F. Pedraza, *Surface and Coatings Technology*, 120-121 (1999). 151-157.
194. B. Caussat, M. Hemati y J.P. Couderc, *Chemical Engineering Science*, 50 (1995). 3625-3635.
195. B. Caussat, M. Hemati y J.P. Couderc, *Chemical Engineering Science*, 50 (1995). 3615-3624.
196. K.-L. Wang, F.-S. Chen y G.-S. Leu, *Materials Science and Engineering A*, 357 (2003). 27-38.
197. F.J. Perez, M.P. Hierro, J.A. Trilleros, M.C. Carpintero, L. Sanchez y F.J. Bolivar, *Materials Chemistry and Physics*, 97 (2006). 50-58.
198. G.N. Angelopoulos, S. Kinkel y N. Voudouris, *Surface and Coatings Technology*, 78 (1996). 72-77.
199. A. Sanjurjo, B.J. Wood, K.H. Lau, G.T. Tong, D.K. Choi, M.C.H. McKubre, H.K. Song, D. Peters y N. Church, *Surface and Coatings Technology*, 49 (1991). 103-109.
200. A. Sanjurjo, B.J. Wood, K.H. Lau, G.T. Tong, D.K. Choi, M.C.H. McKubre, H.K. Song y N. Church, *Surface and Coatings Technology*, 49 (1991). 110-115.
201. K.H. Lau, A. Sanjurjo y B.J. Wood, *Surface and Coatings Technology*, 54-55 (1992). 234-240.
202. A. Sanjurjo, S. Hettiarachchi, K.H. Lau, P. Cox y B. Wood, *Surface and Coatings Technology*, 54-55 (1992). 224-228.
203. G. Vourlias, N. Pistofidis, D. Chaliampalias, E. Pavlidou, P. Patsalas, G. Stergioudis, D. Tsipas y E.K. Polychroniadis, *Surface and Coatings Technology*

- EMRS 2005 Symposium K - Protective Coatings and Thin Films, 200 **(2006)**. 6594-6600.
204. D. Chaliampalias, G. Vourlias, N. Pistofidis, E. Pavlidou, A. Stergiou, G. Stergioudis, E.K. Polychroniadis y D. Tsipas, *Materials Letters*, 61, **(2007)**. 223-226.
205. K. Antymidis, N. Maragoudakis, G. Stergioudis, O. Haidar, y D.N. Tsipas, *Materials Letters*, 57 **(2003)**. 2399-2403.
206. K.G. Anthymidis, N. Maragoudakis, G. Stergioudis, O. Haidar y D.N. Tsipas, *Materials Letters*, 57 **(2003)**. 2399-2403.
207. J. Perez-Mariano, S. Borros, J.A. Picas, A. Forn and C. Colominas, *Surface and Coatings Technology ICMCTF 2005*, 200 **(2005)**. 1719-1723.
208. J. Perez-Mariano, J. Elvira, F. Plana y C. Colominas, *Surface and Coatings Technology*, 200 **(2006)**. 5606-5613.
209. C.-Y. Wei y F.-S. Chen, *Materials Chemistry and Physics*, 91 **(2005)**. 192-199.
210. P.C. King, R.W. Reynoldson, A. Brownrigg y J.M. Long, *Surface and Coatings Technology*, 179 **(2004)**. 18-26.
211. D. Venegoni, P. Serp, R. Feurer, Y. Kihn, C. Vahlas y P. Kalck, *Carbon*, 40 **(2002)**. 1799-1807.
212. Q. Liu y Y. Fang, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64 **(2006)**. 296-300.
213. J. Ehlers, D.J. Young, E.J. Smaardijk, A.K. Tyagi, H.J. Penkalla, L. Singheiser y W.J. Quadackers, *Corrosion Science*, 48, **(2006)**. 3428-3454
214. D. Laverde, T. Gomez-Acebo, y F. Castro, *Corrosion Science*, 46 **(2004)**. 613-631.
215. J. Zurek, E. Wessel, L. Niewolak, F. Schmitz, T.-U. Kern, L. Singheiser y W.J. Quadackers, *Corrosion Science*, 46 **(2004)**. 2301-2317.
216. J. Klower, U. Brill y U. Heubner, *Intermetallics*, 7 **(1999)**. 1183-1194.
217. S. Weinbruch, A. Anastassiadis, H.M. Ortner, H.P. Martinz y P. Wilhartitz, *Oxidation of Metals*, 51 **(1999)**. 111-128.
218. X. Peng, J. Yan, Y. Zhou y F. Wang, *Acta Materialia*, 53 **(2005)**. 5079-5088.
219. H. Shahverdi, M. Ghomashchi, S. Shabestari y J. Hejazi, *Journal of Materials Science*, 37 **(2002)**. 1061-1066.

- 220. K. Bouché, F. Barbier y A. Coulet., *Materials Science and Engineering A*, 249 (1998). 167-175.
- 221. A. Bouayad, C. Gerometta, A. Belkebir y A. Ambari, *Materials Science and Engineering A*, 363 (2003). 53-61.
- 222. Y.J. Li, J. Wang, Y.L. Zhang y X. Holly, *Bulletin of Materials Science*, 25 (2002). 635-639.
- 223. Y.Y. Chang, C.C. Tsaur y J.C. Rock, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006). 6588-6593.
- 224. H.R. Shahverdi, M.R. Ghomashchi, S. Shabestari y J. Hejazi, *Journal of Materials Processing Technology*, 124 (2002). 345-352.
- 225. T.C. Totemeier, R.N. Wright y W.D. Swank, *Intermetallics*, 12 (2004). 1335-1344.
- 226. G. Ji, T. Grosdidier, H.L. Liao, J.P. Morniroli y C. Coddet, *Intermetallics*, 13 (2005). 596-607.
- 227. G. Ji, O. Elkedim y T. Grosdidier, *Surface & Coatings Technology*, 190 (2005). 406-416.
- 228. G. Ji, T. Grosdidier, A. Tidu, J.X. Zou y C. Dong, *Acta Metallurgica Sinica*, 41 (2005). 1013-1019.
- 229. J.-M. Lee y et. al., *Material Science and Engineering A.*, 362 (2003). 257-263.
- 230. P. Bhattacharya, K.N. Ishihara y K. Chattopadhyay, *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 304 (2001). 250-254.
- 231. Z.Y. Liu, W. Gao, y F.H. Wang, *Scripta Materialia*, 39 (1998). 1497-1502.
- 232. Z.Y. Liu y W. Gao, *Oxidation of Metals*, 54 (2000). 189-209.
- 233. Z. Liu, W. Gao y F. Wang, *Oxidation behaviour of beta-FeAlCr coating produced by close-field unbalanced magnetron sputter deposition*, in *High Temperature Corrosion and Protection of Materials 5, Pts 1 and 2*. (2001). p. 295-302.
- 234. A. Mubarak, E.B. Hamzah, M. Toff, y A.H. Bin Hashim, *Surface Review and Letters*, 12 (2005). 631-643.
- 235. C.o.E.a.T.S. Committee on Coatings for High-Temperature Structural Materials, National Research Council, *Coatings for High-Temperature Structural Materials: Trends and Opportunities*. (1996).

- 236. S. Frangini, S. Loreti y A. Masci, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 2 (2005). 60-64.
- 237. W.Y. Lee, Y. Zhang, I.G. Wright, B.A. Pint y P.K. Liaw, *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 29 (1998). 833-841.
- 238. Y. Zhang, B.A. Pint, G.W. Garner, K.M. Cooley y J.A. Haynes, *Surface & Coatings Technology*, 188-89 (2004). 35-40.
- 239. Y. Zhang, B.A. Pint, K.M. Cooley y J.A. Haynes, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2005). 1231-1235.
- 240. B.A. Pint, Y. Zhang, P.F. Tortorelli, J.A. Haynes y I.G. Wright, *Materials at High Temperatures*, 18 (2001). 185-192.
- 241. L. Dumitrescu y F. Maury, *Surface and Coatings Technology*, 125 (2000). 419-423.
- 242. X.Q. Li, G. Yu, J.N. Yu, K.J. Wang y Q.Y. Huang, *Journal of Nuclear Materials*, 329-33 (2004). 1407-1410.
- 243. Z.D. Xiang y P.K. Datta, *Journal of Materials Science*, 40 (2005). 1959-1966.
- 244. Z. Xiang y P. Datta, *Surface and Coatings Technology*, 184 (2004). 108-115.
- 245. Z.D. Xiang y P.K. Datta, *Materials Science and Technology*, 20 (2004). 1297-1302.
- 246. Z.D. Xiang y P.K. Datta, *Scripta Materialia*, 55 (2006). 1151-1154.
- 247. Z.L. Zhan, Y.D. He, D.R. Wang y W. Gao, *Intermetallics*, 14 (2006). 75-81.
- 248. M.T. Kim, N.H. Heo, J.H. Shin, y C.Y. Kim, *Surface & Coatings Technology*, 123 (2000). 227-230.
- 249. N.H. Heo, M.T. Kim, J.H. Shin y C.Y. Kim, *Surface & Coatings Technology*, 124 (2000). 39-43.
- 250. M.H. Zheng y R.A. Rapp, *Oxidation of Metals*, 49 (1998). 19-31.
- 251. J.M. Brossard, M.P. Hierro, L. Sanchez, F.J. Bolivar y F.J. Perez, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006). 2475-2483.
- 252. C. Christoglou, N. Voudouris, G.N. Angelopoulos, M. Pant y W. Dahl, *Surface and Coatings Technology*, 184 (2004). 149-155.
- 253. F. Pedraza, C. Gómez, M.C. Carpintero, M.P. Hierro y F.J. Pérez, *surface and coatings Thecnology*, 184 (2004). 47-54.
- 254. V.T. Witusiewicz, L. Sturz, U. Hecht y S. Rex, *Acta Materialia*, 8 (2004). 5519-5527.

- 255. V.E. Vamvakas, D. Davazoglou y C. Vahlas, *Microelectronics Reliability*, 32 (1998). 265-269.
- 256. Gianfranco, Di Giuseppe y J.R. Selmán, *Journal of Electroanalytica Chemistry*, 559 (2003). 31-43.
- 257. J.T. John, R.S. Srinivasa y P.K. De, *Thin Solid Films*, 466 (2004). 339-346.
- 258. J.T. John, G.B. Kale, S.R. Bharadwaj, R.S. Srinivasa y P.K. De, *Thin Solid Films*, 466 (2004). 331-338.
- 259. M. Li, C. Li, F. Wang, D. Luo y W. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds*, 385 (2004). 199-206.
- 260. M. Li, C. Li, F. Wang y W. Zhang, *Intermetallics*, 14 (2006). 39-46.
- 261. M.T. Swihart, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66 (2005). 364-371.
- 262. M.T. Swihart, L. Catoire, B. Legrand, I. Gokalp, y C. Paillard, *Combustion and Flame*, 132 (2003). 91-101.
- 263. www.thermocalc.com/index.html.
- 264. J.O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi and B. Sundman, *Calphad*, 26 (2002). 273-312.
- 265. G. Shao and P. Tsakiroopoulos, *Materials Science and Engineering A*, 375-377 (2004). 556-560.
- 266. www.e-pipe.co.kr, *ASTM Ferritic Alloy Steel Pipe for High Temperature Service. (ASTM A 335 M - 89 a / ASME SA 335 / ASTM A335 / ASME SA335)*.
- 267. E. Cerri, E. Evangelista, S. Spigarelli y P. Bianchi, *Material Science and Engineering A.*, 245 (1998). 285-292.
- 268. S. Spingarelli y E. Quadrini, *Materials ans Desing*, 23 (2002). 547-552.
- 269. Z. Tökei, H. Viehhaus y H.J. Grable, *Applied surface science*, 165 (2000). 23-33.
- 270. P.J. Ennis, A. Zielinska-Lipiec, O. Wachter y A. Czyrska-Filemonowicz, *Acta Materialia*, 45 (1997). 4901-4907.
- 271. K. Rodak, A. Hernas y A. Kielbus, *Materials Chemistry and Physics*, 81 (2003). 483-485.
- 272. D. Richardot, J. Vaillant, A. Arbab y W. Bendick, *The T92/P92 book*. (2000): Vallourec & Mannesmann tubes.
- 273. J. Brózda, *Welding International*, 19 (2005). 593-599.

274. M. Barrie, *fabrication of steels for advanced power plant*, in Report no. COAL R226 DTI/Pub URN 02/1508. **(2003)**.
275. www.tubacero.es/catalogo/p264.pdf.
276. C. Wendell y M. Greene, *Metal halides production in fluidized bed*. **(1970)**, Cabot Corporation: EE UU.
277. A. Sanjurjo y K. Lau, *Fluidized bed reactor having a centrally positioned internal heat source*. **(2002)**, SRI International: EE UU.
278. A. Sanjurjo, K. Lau, D. Lowe y L. Jiang, *Fluidized bed reactor to deposit a metal on a surface by chemical vapor deposition, and methods of forming a coated substrate therewith*. **(1999)**, SRI International: EE UU.
279. D.d.c. CSIC, *Dispersion y difracción de Rayos X*, http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05.html, Editor.
280. L. Marmo, G. Rovero y G. Baldi, *Catalysis Today*, 52 **(1999)**. 235-247.
281. C. Christoglou, N. Voudouris y G.N. Angelopoulos, *Surface and Coatings Technology*, 155 **(2002)**. 51-58.
282. M.T. Swihart y L. Catoire, *Journal of Physics and Chemistry A*, 105 **(2001)**. 264-273.
283. L. Catoire y M.T. Swihart, *Journal of the electrochemical society*, 149 **(2002)**. Págs C261-C267.
284. V.I. Dybkov, *Reaction-Diffusion and Solid State Chemical Kinetics*. **(2002)**, Kyiv: The IPMS Publications.
285. I.C.f.D.D. JCPDS., 14-336. Fe_2Al_5 . Ref. Hanabalt et al. anal chem 10 475-512. 2003.
286. I.C.f.D.D. JCPDS, 29-0042. $Al_3 Fe_4$. Ref. Black. Acta Crystalogr. 8 43 (1955). 2003.
287. I.C.f.D.D. JCPDS, 01-1265 $FeAl_3$. Ref Hanawalt et al., Anal. Chem, 10 475 (1938). 2003.
288. I.C.f.D.D. JCPDS., 06-0696. Hierro. Ref. Swanson et al. Natl. Bur. Stand. (US) Circ. 539 IV.3. 1997.
289. V. Rohr y M. Schütze, *Materials science Forum*, 461-464 **(2004)**. 401-408.
290. F.J. Pérez, P. F., M.P. Hierro, M.C. Carpintero y C. Gómez, *Surface & Coatings Technology*, 184 **(2004)**. 47-54.

291. F.J. Perez, M.P. Hierro, J. Trilleros, M.C. Carpintero, L. Sánchez, J. Brossard y F. Bolivar, *Intermetallics*, 14 **(2006)**. 811-817.
292. B.K. Gupta y L.L. Seigle, *Thin Solid Films*, 73 **(1980)**. 365-371.
293. Z.D. Xiang y P.K. Datta, *Materials Science and Technology*, 22 **(2006)**. 1177-1184.
294. Z.D. Xiang y P.K. Datta, *Acta Materialia*, 54 **(2006)**. 4453-4463.
295. F. Barbier, D. Manuelli, y K. Bouché, *Scripta Materialia*, 36 **(1997)**. 425-431.
296. M. Palm, *Journal of Alloys and Compounds*, 252 **(1997)**. 192-200.
297. Z.D. Xiang y P.K. Datta, *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 37A **(2006)**. 3359-3365.
298. A.O. Mekhrabov y M.V. Akdeniz, *Acta Materialia*, 47 **(1999)**. 2067-2075.
299. M.V. Akdeniz y A.O. Mekhrabov, *Acta Materialia*, 46 **(1998)**. 1185-1192.
300. V.I. Dybkov, *Growth Kinetics of Chemical Compound Layers*. **(1995)** Cambridge International Science Publishing., Cambridge.
301. V. Jindal, V.C. Srivastava, A. das y R.N. Ghosh, *Materials Letters*, 60 **(2006)**. 1758-1761.
302. J. Kipkemai y D. Tsipas, *Journal of Materials Science*, 31 **(1996)**. 6247-6250.
303. L. Arurault, P. Monsang, J. Salley y R. Bes, *Thin Solid Films*, 466 **(2004)**. 75-80.
304. Y. Lian, L. Yu y Q. Xue, *Wear* 214 **(1998)** 47-53
305. N. Huang, S. Hu, G. Xie, P. Zeng y Q. Ru, *Journal of Rare Earths*, 21 **(2003)**. 380-383.
306. K. Wang, Q. zhang, M. Sun y X. Wei, *Journal of Materials Processing Technology*, 139 **(2003)**. 448-452.
307. A. Elsayy, H. Soda y A. McLean, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 45 **(2006)**. 59-68.
308. A. Paúl, S. Elmrabet y J. Odriozola, *Journal of Alloys and Compounds*, 323-324 **(2001)**. 70-73.
309. X. Peng, T. Li y W. Pan, *Scripta Materialia*, 44 **(2001)**. 1033-1038.
310. J. Wen, Z. Wei, X. Li, y Q. Li. *PRICM 5: The Fifth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing*. **(2005)**: Materials science Forum.
311. Y. He, Z. Huang y D. Wang, *Journal of Rare Earths*, 19 **(2001)**. 204-208.
312. X. Wang y D. Li, *Surface & Coatings Technology*, 160 **(2002)**. 20-28.

313. T. Xuan y M. Dan, *Rare Metal Materials and Engineering*, 33 **(2004)**. 102-105.
314. H. Ahmadi y D. Li, *Surface & Coatings Technology*, 161 **(2002)**. 210-217.
315. F. Stein, M. Palm y G. Sauthoff, *Intermetallics*, 13 **(2005)**. 1275-1285.
316. R. Cuffe, H. Buscail, E. Caudron, F. Riffard, C. Issartel y S. El Messki, *Applied Surface Science*, 229 **(2004)**. 233-241.
317. A. Paúl y J. Odriozola, *Material Science and Engineering A*, 300 **(2001)**. 22-33.
318. T. Zhang, Y. Luo, y D. Li, *Surface & Coatings Technology*, 126 **(2000)**. 102-109.
319. H.L. Du, J. Kipkemoi, D. Tsipas, y P. Datta, *Surface & Coatings Technology*, 86-87 **(1996)**. 1-8.
320. D.N. Tsipas, K. Antymidis, y Y. Filtris, *Journal on Materials Processing Technology*, 134 **(2003)**. 145-152.
321. *Página web. Universidad de Luján. Argentina. www.unlu.edu.ar/~qgeneral/lechatlier.*
322. P. Martensson, *Surface and Coatings Technology*, 200 **(2006)**. 3626-3632.
323. L.G. Hubert-Pfalzgraf, *Inorganic Chemistry Communications*, 6 **(2003)**. 102-120.
324. W. Yi y C. Cai, *Journal of Fluorine Chemistry*, 126 **(2005)**. 1553-1558.
325. K. Seri, T. Sakaki, M. Shibada, Y. Inoue y H. Ishida, *Bioresource Tecnology*, 81 **(2002)**. 257-260.
326. A. Misra y G. Agnihotri, *Carbohydrate Research*, 339 **(2004)**. 1381-1387.
327. C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, C. Stournaras, A. Julbe, L. Dalmazio y C. Guizard, *Journal of European Ceramic Society*, 22 **(2002)**. 15-25.
328. A. Chakraborti y A. Kondaskar, *Tetrahedron Letters*, 44 **(2003)**. 8315-8319.
329. I.C.f.D.D. JCPDS., 11-0614. Fe_3O_4 . Ref. *Basta. Mineral. mag.* 31 431 (1957). 1997.
330. I.C.f.D.D. JCPDS., 84-0308. Fe_2O_3 . Ref. *Calculated from ICSD using POWD-12++*. 2003.
331. I.C.f.D.D. JCPDS., 34-0140. FeCr_2O_4 . Ref. *Natl. Bur. Stand (CS) Monogr.* 25.19.50 (1982). 1997.
332. Y. Chen, K. Sridharan, T.R. Allen, y S. Ukai, *Journal of Nuclear Materials*, 359 **(2006)**. 50-58.
333. I.C.f.D.D. JCPDS., 02-1357. $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$. Ref. *Wreblad. Z Anorg Chem* 189 331 2003.

- 334. I.C.f.D.D. JCPDS., 84-0313. Cr_2O_3 . Ref. Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997). 2003.
- 335. I.C.f.D.D. JCPDS., 75-0035. FeMn_2O_4 . Ref. Calculated from ICSD using POWD -12++ (1997). 2003.
- 336. I.C.f.D.D. JCPDS., 73-1964. MnFe_2O_4 . Ref. Calculated from ICSD using POWD -12++ (1997). 2003.
- 337. A. Fry, S. Osgerby y M. Wright, *Oxidation of Alloys in Steam Environments. A Review*, in NPL. Report MATC (A) 90. 2002.
- 338. R. Peraldi y B. Pint, *Oxidation of Metals*, 61 **(2004)**. 463-483.
- 339. I.C.f.D.D. JCPDS., 46-1212. Al_2O_3 . Ref Huang T et al. *Adv X-ray anal*, 33 295 (1990). 1997.
- 340. Y. Zhang, B.A. Pint, K.M. Cooley y J.A. Haynes, *Surface and Coatings Technology ICMCTF 2005*, 200 **(2005)**. 1231-1235.
- 341. A. Agüero, R. Muelas, M. Gutierrez, R. Van Vulpen, S. Osgerby, y J.P. Banks, *Surface and Coatings Technology*, In Press, Corrected Proof. Volume 201, **(2007)** 6253-6260
- 342. P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*. 1ºed **(1988)**, London: Elsevier Applied Science.
- 343. Z.D. Xiang, S.R. Rose y P.K. Datta, *Journal of Materials Science*, 41 **(2006)**. 7353-7360.
- 344. C. Houngruiou, S. Chevalier y J.P. Larpin, *Oxidation of Metals*, 65 **(2006)**. 409-439.
- 345. Y. Zhang, B. Pint, J. Haynes, K. Cooley, y I. Wrigth, *Interdiffusion Behavior InAluminide Coatings For Power Generation Applications*. 1-8.
- 346. A. Agüero y R. Muelas, *Materials Science Forum*, 461-464 **(2004)**. 957.
- 347. F. Pérez y S.I. Castañeda, *Surface and Coatings Technology*, 201 **(2007)**. 6239-6246.

